

静電荷像現像用トナー、該トナーの製造方法、画  
像形成方法及び、該トナー用樹脂組成物...

特開平8-44110

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-44110

(43)公開日 平成8年(1996)2月16日

(51)Int.Cl.<sup>®</sup>

G 0 3 G 9/087  
9/083  
9/08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 08 3 2 1  
1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数22 FD (全 54 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平6-196195

(22)出願日

平成6年(1994)7月29日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 大野 学

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 大久保 信之

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 鈴木 俊次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、該トナーの製造方法、画像形成方法及び、該トナー用樹脂組成物とその  
製造方法

(57)【要約】

【目的】 定着性と耐オフセットの向上を図り、且つ、  
高品位な画像を長期にわたって安定して実現し、感光体  
等に悪影響を及ぼさない静電荷像現像用トナーを提供す  
ることにある。

【構成】 少なくとも結着樹脂と着色剤とワックス成分  
を分散させた組成物で形成されたトナーにおいて、

(a) 該トナー中の揮発成分が0.1重量%未満であ  
り、

(b) 該ワックス成分が

i) 示差走査熱量計により測定されるD S C曲線にお  
いて、昇温時に70~130°Cの領域に最大吸熱ピークを  
示し、

ii) 該最大吸熱ピークのピーク温度に対して±9°Cの  
範囲に降温時の最大発熱ピークを有する  
ことを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂と着色剤とワックス成分を分散させた組成物で形成されたトナーにおいて、(a) 該トナー中の揮発成分が0.1重量%未満であり、

(b) 該ワックス成分が

i) 示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70～130℃の領域に最大吸熱ピークを示し、

ii) 該最大吸熱ピークのピーク温度に対して±9℃の範囲に降温時の最大発熱ピークを有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 該トナー中の結着樹脂のテトラヒドロフラン(THF)可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の分子量分布において、分子量2,000～3万の領域にメインピークを有し、且つ、分子量10万を超える領域にサブピーク、又はショルダーを有することを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 該トナー中の結着樹脂は、実質的にTHF不溶分を含まず、THF可溶分のGPCの分子量分布において、分子量1,000以下を示す低分子量成分の面積比が15%以下であり、且つ、分子量100万以上を示す高分子量成分の面積比が0.5～25%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 該トナー中の結着樹脂のTHF可溶分のGPCの分子量分布において、分子量10万以上の領域に相当する高分子量成分が、多官能性重合開始剤、及び／又は多官能性不飽和单量体を用いて得られた重合体成分であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 該ワックス成分が下記一般式

R-Y

[R:炭化水素基を示す。]

Y:水酸基、カルボキシ基、アルキルエーテル基、エステル基、スルホニル基を示す。]を有するGPCによる重量平均分子量が3,000以下の化合物を60重量%以上含有することを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 前記トナーが、嵩密度が0.35g/cm<sup>3</sup>以上である磁性粒子を含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 挥発成分を0.1～0.3重量%含む結着樹脂を製造し、次いでこれに少なくとも着色剤、及び、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において昇温時に70～130℃の領域に最大吸熱ピークを示し、該最大吸熱ピークのピーク温度に対して±9℃の範囲の降温時の最大発熱ピークを有するワックス成分を混

合した後、該揮発成分が0.1重量%未満になるまで溶融混練する工程を含むことを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項8】 該結着樹脂が多官能性重合開始剤、及び／又は多官能性不飽和单量体を用いて得られた分子量10万以上の高分子量重合体を含有することを特徴とする請求項7に記載のトナーの製造方法。

【請求項9】 該ワックス成分が下記一般式

R-Y

10 [R:炭化水素基を示す。]

Y:水酸基、カルボキシ基、アルキルエーテル基、エステル基、スルホニル基を示す。]を有するGPCによる重量平均分子量が3,000以下の化合物を60重量%以上含有することを特徴とする請求項7に記載のトナーの製造方法。

【請求項10】 外部より帶電部材に電圧を印加し被帶電体に帶電を行う帶電工程と、帶電している被帶電体に静電荷像を形成する工程と、静電荷像をトナーによって現像してトナー画像を形成する現像工程と、外部より転写部材に電圧を印加しトナー画像を転写体上に転写する転写工程と、トナー画像を記録材上に加熱定着する定着工程と、転写後の被帶電体表面をクリーニング部材でクリーニングするクリーニング工程とを有する画像形成方法であり、

20 該トナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤とワックス成分を分散させた組成物で形成されており、

(a) 該トナー中の揮発成分が0.1重量%未満であり、

(b) 該ワックスが

25 i) 示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70～130℃の領域に最大吸熱ピークを示し、

ii) 該最大吸熱ピークのピーク温度に対して±9℃の範囲に降温時の最大発熱ピークを有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項11】 該ワックス成分が下記一般式

R-Y

[R:炭化水素基を示す。]

Y:水酸基、カルボキシ基、アルキルエーテル基、エステル基、スルホニル基を示す。]を有するGPCによる重量平均分子量が3,000以下の化合物を60重量%以上含有することを特徴とする請求項10に記載の画像形成方法。

【請求項12】 該加熱定着工程が、オフセット防止用液体の供給がない、或いは、定着器クリーナーを有しない加熱定着装置により、トナー画像を記録材に加熱定着することを特徴とする請求項10に記載の画像形成方法。

【請求項13】 該加熱定着工程が、固定支持された加熱体と該加熱体に対向圧接し、且つ、フィルムを介して

# 静電荷像現像用トナー、該トナーの製造方法、画像形成方法及び、該トナー用樹脂組成物...

特開平8-44110

該加熱体に密着させる加圧部材とにより、トナー画像を記録材に加熱定着することを特徴とする請求項10に記載の画像形成方法。

【請求項14】 該帶電工程が、帶電部材を被帶電体に接触させて、外部より帶電部材に電圧を印加し、被帶電体を帶電することを特徴とする請求項10に記載の画像形成方法。

【請求項15】 静電潜像担持体上の静電潜像を現像剤により現像し、転写装置を介して該現像画像を転写材へ静電転写する工程の際に、該静電潜像担持体と転写装置とが当接することを特徴とする請求項10に記載の画像形成方法。

【請求項16】 トナーを表面に担持して静電潜像担持体との間で形成される現像領域に搬送する現像剤担持体の表面に、導電性微粒子を含有した被覆層が形成されている現像装置を用いることを特徴とする請求項10に記載の画像形成方法。

【請求項17】 トナーが、請求項2乃至4、及び6のいずれかに記載のトナーである請求項10乃至16のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項18】 多官能性重合開始剤、及び／又は、多官能性不飽和单量体を用いて得られた分子量10万以上の高分子量重合体成分と、示差走査熱計により測定されるDSC曲線において昇温時に70～130℃の領域に最大吸熱ピークを示し、該最大吸熱ピークのピーク温度に対して±9℃の範囲に降温時の最大発熱ピークを有するワックス成分を含有するトナー用樹脂組成物であって、該トナー用樹脂組成物中の揮発成分が0.2重量%未満であることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項19】 該ワックス成分が下記一般式

R-Y

[R : 炭化水素基を示す。]

Y : 水酸基、カルボキシ基、アルキルエーテル基、エステル基、スルホニル基を示す。] を有するGPCによる重量平均分子量が3,000以下の化合物を60重量%以上含有することを特徴とする請求項18に記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項20】 低分子量領域を構成する低分子量重合体成分と高分子量領域を構成する高分子量重合体成分、及び、ワックス成分を有機溶剤に溶、又は、分散せしめた後、有機溶剤を除去して得られたものであることを特徴とするトナー用樹脂組成物の製造方法。

【請求項21】 多官能性重合開始剤、及び／又は、多官能性不飽和单量体を用いて得られた分子量10万以上の高分子量重合体成分と、

示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において昇温時に70～130℃の領域に最大吸熱ピークを示し、該最大吸熱ピークのピーク温度に対して±9℃の範囲に降温時の最大発熱ピークを有するワックス成分を有する

機溶剤に溶解又は分散せしめた後、低分子量重合体成分の有機溶剤溶液と混合し、揮発成分が0.2重量%未満となる様に有機溶剤を除去することを特徴とする請求項20に記載のトナー用樹脂組成物の製造方法。

05 【請求項22】 該ワックス成分が下記一般式

R-Y

[R : 炭化水素基を示す。]

Y : 水酸基、カルボキシ基、アルキルエーテル基、エステル基、スルホニル基を示す。] を有するGPCによる

10 重量平均分子量が3,000以下の化合物を60重量%以上含有することを特徴とする請求項20又は21に記載のトナー用樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

15 【産業上の利用分野】本発明は、電子写真、静電印刷、磁気記録の如き画像形成方法において、静電荷潜像を顕像化する為のトナー、溶融混練工程を含む該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び、該トナーに用いられる樹脂組成物とその製造方法に関する。特に、トナーで形成された顕像を記録材に加熱定着させる定着方式に供される静電荷像現像用トナー、溶融混練工程を含む該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法、及び、該トナーに用いられる樹脂組成物とその製造方法に関する。

25 【0002】

【従来の技術】電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報および特公昭43-24748号公報等に記載されているように多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧あるいは溶剤蒸気等により定着し複写物を得るものであり、さらに感光体上に転写されず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

35 【0003】近年、このような複写装置は、より小型化、より軽量化そしてより高速化、より高信頼性が厳しく追求されてきており、その結果トナーに要求される性能もより高度になってきており。例えばトナー像を紙等のシート上に定着する工程に関して種々の方法や装置が開発されているが、現在最も一般的な方法は熱ローラーによる加熱圧着方式である。熱ローラーによる加熱圧着方式はトナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラーの表面に被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行うものである。この方法は熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に定着する際の熱効率が極めて良好であり迅速に定着を行うことが出来、高速電子写真複写機におい

て非常に有効である。

【0004】しかしながら、上述の従来多用されてきた熱ローラー定着では、

(1) 热ローラーが所定温度に達するまでの画像形成作動禁止の時間、所謂ウエイト時間がある。

【0005】(2) 記録材の通過あるいは他の外的要因で加熱ローラーの温度が変動することによる定着不良および加熱ローラーへのトナーの転移所謂オフセット現象を防止するために加熱ローラーを最適な温度に維持する必要があり、このためには加熱ローラーあるいは加熱体の熱容量を大きくしなければならず、これには大きな電力を要すると共に、画像形成装置内の機内昇温の原因ともなる。

【0006】(3) 加圧ローラーが定着ローラーにくらべて低温度であるため、記録材が加熱ローラーを通過排出される際は、記録材および記録材上のトナーが緩慢に冷却されるため、トナーの粘着性が高い状態となり、ローラーの曲率とも相まってオフセットあるいは記録材を巻き込むことによる紙づまりを生ずることがある。等の問題が根本的に解決していない。

【0007】本出願人による特開昭63-313182号公報においては、パルス状に通電発熱させた低熱容量の発熱体によって移動する耐熱性シートを介してトナー顕画像を加熱し、記録材へ定着させる定着装置によってウエイト時間が短く低消費電力の画像形成装置が提案されている。また、同様に本出願人による特開平1-187582号公報においては、トナーの顕画像を耐熱性シートを介して記録材へ加熱定着する定着装置において、該耐熱性シートが耐熱層と離型層あるいは低抵抗層を有することで、オフセット現象を有効に防止する定着装置が提案されている。

【0008】しかしながら、優れたトナー顕画像の記録材への定着性、オフセットの防止等を達成しつつ、ウエイト時間が短く低消費電力である定着方法を実現するためには、上述の如き定着装置に加えて、トナーの特性に負うところが非常に大きい。

【0009】従来、トナー自身に良好な定着性と耐オフセット性を持たせようという考え方から、■トナーのバインダー樹脂として、分子量分布に2つのピークを有するものを用いる方法、■低分子量ワックスで代表される低分子量ポリオレフィン重合体をトナー中に添加する方法等が提案されている。

【0010】■の方法としては例えば、特開昭56-16144号公報、特開平2-235069号公報、特開昭63-127254号公報、特開平3-26831号公報、特開昭62-9356号公報、特開平3-72505号公報等が開示されており、■の方法としては例えば、特開昭52-3304号公報、特開昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報、特開昭58-215659号公報、特開昭60-217366号公

報、特開昭60-252361号公報、特開昭60-252362号公報、特開平4-97162号公報等が開示されている。

【0011】しかし、ただ単に分子量分布に2ピークを有するバインダー樹脂を用いたり、ある種の離型剤をトナー中に含有せしめたりするのみでは、ある程度の定着性、及び、耐オフセット性の改善は見られるものの、トナー中のバインダー成分に不均一性を生じるだけでなく、ワックス等の他成分の分散を阻害したり、特定成分の偏在、遊離等が生じ易く、これによってカブリ等の画像汚れ、感光部材等への融着、フィルミング等の原因ともなる。

【0012】また、2ピークを有するバインダー樹脂において、多官能性開始剤を用いることで高分子量側を大きな分子量にしていくことも特開平2-272459号公報、特開平3-72505号公報等に記載されてはあるが、より低温での定着性や高温での耐オフセット性に高度に適用する為にはバインダー樹脂の分子量分布を広くする必要があり、これを2ピークを有するバインダーカー樹脂に適用した場合には、低分子側成分と高分子側成分の更なる2極化により双方の相溶性が悪化する為、上述の如き重大な問題を生じ易くなる。

【0013】そこで例えば、トナー構成成分の相溶性、分散性を改善する為に、トナー製造時における溶融混練時の混練条件を強化した場合には、混練によるトナー中のバインダー樹脂の分子鎖の切断等により、トナー時の分子量が低下する為に、耐オフセット性、特に高温側でのホットオフセット性を悪化させる等の問題が生じる。また、耐オフセット性に対して充分な効果を出す為に多量にワックスを添加した場合には、耐ブロッキング性の悪化、及び、ワックスの分散がより悪化し、キャリアやスリーブ等の現像剤担持体表面への汚染を促進させ、画像が劣化し、実用上問題となる。

【0014】これに対して特開平4-97162号公報では、2ピークを有するバインダー樹脂に特定の脂肪族アルコールを含有させたトナーが提案されている。しかし、係る従来のトナーは該脂肪族アルコールによる可塑効果により比較的良好な低温定着性を示す反面、定着ローラーへのオフセットトナー量が激増する為、定着装置に定着ウェップや定着クリーニングパッドの如きオフセットトナーの拭き取り装置を具備することが必須となる。また、該トナーを高温下で使用したり、室温下でも長期にわたって使用もしくは保存した場合、該脂肪族アルコールがトナー粒子中で大きな球晶に成長したり、ブルーミングする為、画像濃度低下や画像白地部へのトナーカブリ等の重大な問題を生じる。特に高比重の磁性微粒子の均一分散を必須とする磁性トナーに適用した場合には、上述の如き問題が顕在化すると共に、高品位現像を目的として、トナー粒径のより一層の微粒子化を試みると、感光体ドラム表面へのトナー融着やクリーニング

不良といった新たな問題を生じ、その他の画像形成手段との組み合わせに困難を生じる。

【0015】上記に挙げたようなトナーに対して要求される種々の性能は互いに相反的であることが多く、しかもそれらを共に高性能に満足することが近年ますます望まれ、更に現像特性をも包括した総括的対応についての研究が行われてきてはいるが、未だ十分なものはない。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、かかる従来技術の欠点を大幅に改良し、定着性と耐オフセット性を向上し、尚且つ、高品位な画像を長期にわたって安定して実現し、感光体や現像剤担持体に悪影響を及ぼさない電子写真プロセスに高度に適用を可能とする静電荷像現像用トナー、溶融混練工程を含む該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び該トナー用樹脂組成物とその製造方法を提供するものである。

【0017】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、少なくとも結着樹脂と着色剤とワックス成分を分散させた組成物で形成されたトナーにおいて、

(a) 該トナー中の揮発成分が0.1重量%未満であり、

(b) 該ワックス成分が

i) 示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70~130℃の領域に最大吸熱ピークを示し、

ii) 該最大吸熱ピークのピーク温度に対して±9℃の範囲に降温時の最大発熱ピークを有することを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0018】更に本発明は、該トナーの製造方法に関する。

【0019】更に本発明は、該トナーを用いた画像形成方法に関する。

【0020】更に本発明は、該トナーに好ましく用いられるトナー用樹脂組成物とその製造方法に関するものである。

【0021】本発明者等は、銳意検討の結果、トナー組成物中の揮発成分含有量を調整し、尚且つ、該トナー組成物を構成する各成分が有する物性を特定することにより、極めて広い定着可能温度領域を有し、且つ、ドット再現に優れ、カブリのない安定した良好なトナー画像を長期わたって形成し得ることを見出し本発明を完成するに至った。

【0022】本発明に係るトナーは、後述する特定のワックスとの組み合わせにおいて、該トナー中の揮発成分が0.1重量%未満となるように制御される。好ましくは0.05重量%未満である。更に好ましくは0.02重量%未満である。

【0023】本発明において、揮発成分とは、後述するバインダー樹脂組成物の製造時に用いる溶剤や未反応モ

ノマーはもちろん、未反応モノマーから派生する低分子量の副反応物、例えばステレンの酸化分解から生じるベンズアルデヒドや安息香酸、更には他のトナー構成材料中に残留する低分子量成分やトナー製造時に発生する低分子量成分等が含まれる。この中でも特に樹脂製造時に用いる溶剤や未反応モノマーの残留成分は後述する本発明に係るワックス成分と共に存在すると可塑効果を増大させる為、該ワックス成分のみならず、他のトナー組成物構成成分の分散速度が速くなる反面、該ワックス成分の再

05 結晶の成長や相分離も容易となる。そこで、トナー製造に際し、該ワックス成分の分散前後の残存溶剤や未反応モノマーの存在量を制御することにより、トナー組成物構成成分の良好な分散状態とその状態での長期安定化を達成することが可能となり、トナーの諸特性が格段に向10 上する。

【0024】すなわち、該ワックス成分分散前のバインダー樹脂組成物中の揮発成分の残存溶剂量は300~3,000ppm、且つ、未反応モノマー量で50~300ppm、該ワックス成分を熱溶融混練等により分散20 した後の該残存溶剂量は1,000ppm以下、且つ、該未反応モノマー量は150ppm以下の範囲内に制御される。

【0025】本発明において、トナー中の揮発成分の定量方法については、■熱天秤等により、加熱時の重量減25 少量として測定する熱重量測定(TG)を用いる方法、■ガスクロマトグラフィー(GC)を用いる方法等の公知の方法を適用することが出来る。これらの中でもGCを用いる方法は、トナー用バインダー樹脂製造時に用いる溶剤や未反応モノマーの残留成分を定着する場合に30 は、特に有効な方法である。

【0026】本発明において、トナー中の揮発成分をTGにより定量する場合、サンプルを200℃まで加熱した際に観測される加熱減量分より求められる。具体例を以下に記す。

35 【0027】(TGの測定条件)

装置 : TGA-7、PE7700 (パーキンエルマー社製)

昇温速度: 10℃/min

測定環境: N<sub>2</sub>雰囲気下

40 【0028】また、トナー組成物やバインダー樹脂中の樹脂製造時に用いる溶剤や未反応モノマーの残留成分等をGCを用いて定量する場合の具体例を以下に記す。

【0029】(GCの測定条件)

装置 : GC-14A (島津製作所社製)

45 カラム : 溶融シリカキャピラリカラム (J&W S CIENTIFIC社製)

(サイズ…30m×0.249mm、液相…DBWA

X、膜厚…0.25μm)

試料 : 2.55mgのDMFを内部標準とし、50 100mlのアセトンを加えて内部標準品入り溶媒をつ

くる。次に現像剤400mgを上記溶媒で10mlの溶液とする。30分間超音波振とう機にかけた後、1時間放置する。次に0.5μmのフィルターで濾過をする。打ち込み試料量は4μlとする。

【0030】検出器 : FID (スプリット比…  
1 : 20)

キャリアガス: N<sub>2</sub>ガス

オープン温度: 70°C → 220°C (70°Cで2分待機  
後、5°C/分の割合で昇温)

注入温度 : 200°C

検出器温度 : 200°C

検量線の作成: サンプル溶液と同様のDMF、アセトン溶液に対象となるモノマーを加えた標準サンプルについて同様にガスクロマトグラフ測定し、モノマーと内部標準品DMFの重量比/面積比を求める。

【0031】本発明に係るワックス成分は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70~130°Cの領域に最大吸熱ピークを示し、該最大吸熱ピークのピーク温度に対して±9°Cの範囲に降温時の最大発熱ピークを有することを特徴とする。

【0032】昇温時のDSC曲線において、上記温度領域で該ワックス成分が融解することによりトナー製造時には、前記揮発成分と共存することにより、バインダー樹脂に適度な可塑効果を及ぼし、均一なトナー組成物を与える。また、トナー製造後には良好な定着性はもとより、均一に分散した該ワックス成分による離型効果が効果的に発現され、定着領域の確保、更にはトナーの現像特性が向上する。

【0033】一方、降温時のDSC曲線では、該ワックス成分の凝固、結晶化に伴う発熱ピークが観測される。この発熱ピークが昇温時の該吸熱ピークに近い温度領域に存在することは該ワックス成分がより均質であることを示しており、この差を小さくすることにより、該ワックス成分の熱応答性が迅速なものとなると同時に、過度の可塑効果を抑制することが出来る。したがって、本発明に係るワックス成分は、該ワックス成分を含有するトナー組成物が定着装置で加熱された際、後述するバインダー樹脂を瞬時に可塑化するため、低温定着に大きく貢献しつつ、該バインダー樹脂との相乗効果により離型性をも効果的に発揮することができ、低温定着性と耐高温オフセット性の両立を高度に達成することが可能となる。また、均質な状態のワックスが分散することで摩擦帶電に悪影響を与える、トナーの現像特性が更に優れたものとなる。しかし、このようなワックス成分は、再結晶速度が速く、相分離を起こし易いので、トナー中の分散不良、画像形成装置から受ける外力によるトナー劣化、更には長期保存によるワックス成分のブルーミング等の問題を招いていたが、前述した様にトナー組成物中の揮発成分の残存量を精密に制御することで解決されるばかりか、該ワックス成分の分散前のトナー構成成分中

に含まれる揮発成分量を制御することにより、各トナー構成成分の分散状態が飛躍的に改善し、トナーの諸特性が格段に向上した。

【0034】本発明に用いられるワックスは、次のようにワックスから得られるものである。パラフィンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタルワックス及びその誘導体、フィッシャートロプシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体が挙げられ、誘導体に酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。

【0035】その他のワックスとしては、アルコール及びその誘導体、脂肪酸及びその誘導体、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ひまし油及びその誘導体、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクタムも利用できる。前記誘導体には、ケン化物、塩、アルキレンオキサイド付加物、エステルが含まれる。

【0036】中でも好ましく用いられるワックスは、アルキレンを高圧下でラジカル重合或いはチーグラー触媒を用いて重合した低分子量のポリアルキレン及びこの時の副生成物；高分子量のポリアルキレンを熱分解して得られる低分子量のポリアルキレン；一酸化炭素及び水素からなる合成ガスから触媒を用いて得られる炭化水素の蒸留残分、或いはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素；から得られるワックスが用いられ、酸化防止剤が添加されていてもよい。或いは、直鎖状のアルコール、アルコール誘導体、脂肪酸、酸アミド、エステル或いは、モンタン系誘導体である。更に、脂肪酸の不純物を予め除去してあるものも好ましい。

【0037】特に好ましいものは、チーグラー触媒でエチレンの如きアルキレンを重合したもの及びこの時の副生成物、フィッシャートロプシュワックスの如き炭素数が数千、特に千ぐらいまでの炭化水素を母体とするものが良い。

【0038】これらのワックスから、プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留、超臨界ガス抽出法、分別結晶化（例えば、融液晶析及び結晶ろ別）等を利用して、ワックスを分子量により分別したワックスも本発明に好ましく用いられる。また分別後に、酸化やブロック共重合、グラフト変性を行なってもよい。例えば、これらの方で、低分子量分を除去したもの、低分子量分を抽出したもの、更にこれらから低分子量分を除去したものの任意の分子量分布を持つものである。

【0039】特に本発明に係るトナーに低分子量のワックス成分を添加することは、本発明の好ましい形態の一つである。これらの低分子量ワックス成分は、重量平均分子量(Mw)は3万以下、好ましくは1万以下のものが望ましい。更に好ましくは、Mwが400~3,000、数平均分子量(Mn)が200~2,000、更にMw/Mnが3.0以下であることが望ましい。

【0040】このような分子量分布を持たせることにより、トナーに好ましい物理的特性を持たせることが出来る。すなわち、上記範囲より分子量が小さくなると熱的影響や機械的影响を過度に受け易く、耐オフセット性や保存性に問題が生じる。また、上記範囲より分子量が大きくなると、該化合物の添加効果が消失するだけでなく、画像形成装置とのマッチングに問題を生じる。

【0041】更に本発明に用いられる低分子量ワックス成分は、下記一般式

R-Y

【0042】[R:炭化水素基を示す。]

Y:水酸基、カルボキシル基、アルキルエーテル基、エステル基、スルホニル基を示す。]を有するゲルパミエーションクロマトグラフによる重量平均分子量が300以下以下の化合物を60重量%以上、好ましくは70重量%以上含有させることにより本発明の目的を高度に達成することが出来る。すなわち、後述する接着樹脂とのマッチングが非常に良好である。

【0043】具体的な化合物例としては、

(A)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$  (n=約20~約200)

(B)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{COOH}$  (n=約20~約200)

(C)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$  (n=約20~約200, m=0~約100)

(D)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$  (n=約20~約200, m=0~約100)

(E)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$  (n=約20~約200)

等を挙げることができる。これらの化合物は、(A)化合物の誘導体であり、主鎖は直鎖状の飽和炭化水素である。化合物(A)から誘導される化合物であれば上記の例に示した以外のものでも使用出来る。

【0044】上記低分子量ワックス成分で特に好ましいものとしては、ガスクロマトグラフィー(GC)により測定される炭素数分布において炭素数が25以上、更には35以上、特に45以上を主成分とするものが好ましい。そして炭素数(メチレン鎖1個)に応じて現われるピークが炭素数で1つ毎に規則的な強弱が現われる低分子量合成ワックス成分が、可塑効果の制御が容易で、本発明に好ましく用いられる。

【0045】現像特性、定着性、耐高温オフセット性等のトナーの諸特性をバランス良く、高度に達成する為には、最大のピークが炭素数25以上、特に30以上、さらには35~150にあるものが好ましく用いられる。

【0046】本発明においてDSC測定では、ワックスの熱のやり取りを測定しその挙動を観測するので、測定原理から、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えば、バーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。

【0047】測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度速度10°C/m inで、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。

【0048】本発明においてワックスの分子量分布はGPCにより次の条件で測定される。

【0049】(ワックスのGPC測定条件)  
装置 : GPC-150C (ウォーターズ社製)

10 カラム: GMH-HT (東ソー社製) の2連  
温度 : 135°C

溶媒 : オージクロロベンゼン (0.1%アイオノール添加)  
流速 : 1.0 ml/min.

15 試料 : 濃度0.15重量%の試料を0.4ml注入

【0050】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量較正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0051】本発明においてワックスの炭素数分布はガスクロマトグラフィー(GC)により次の条件で測定される。

【0052】(GCの測定条件)

25 装置 : HP 5890 シリーズII (横河電気社製)

カラム : SGE HT-5 6m × 0.53 mm ID × 0.15 μm

キャリアガス: He 20 ml/min Constant

30 n t FlowMode

オープン温度: 40°C → 450°C

注入口温度: 40°C → 450°C

検出器温度: 450°C

検出器: FID

35 注入口: プレッシャーコントロール付

【0053】以上の条件で注入口を圧力コントロールし、最適流量を一定に保ちつつ測定し、n-パラフィンを標準サンプルとして用いた。

【0054】本発明に係るトナー組成物中の接着樹脂成

40 分は、THF可溶分により測定されるGPCの分子量分布において、分子量2,000~3万の領域にメインピークを有する分子量5万未満の低分子量成分と分子量10万以上の領域にサブピーク、もしくはショルダーを有する分子量5万以上の高分子量成分からなるものが好ましい。

【0055】該接着樹脂の高分子量成分のピーク分子量が10万未満の場合、トナーの耐高温オフセット性が満足なものとならないばかりか、本発明に係るワックス成分の分散性や分散状態の保持が不十分となり、画像濃度の低下等の画像欠陥を生じ易くなる。また、該接着樹脂

の低分子量成分のピーク分子量が2,000未満の場合には、該ワックス成分による可塑化が急激なものとなるため、耐高温オフセット性や保存性に重大な問題を生じる。また、局部的に相分離を生じ易くなるため、トナーの摩擦帶電も不均一なものとなり現像特性も悪化する。一方、ピーク分子量が3万を超えると、該ワックス成分の分散状態はある程度改善され、現像特性は向上するものの定着性が十分なものでなくなる。また、粉碎法等によりトナーを製造する場合には生産性の低下を招く。

【0056】すなわち、該結着樹脂成分のGPCの分子量分布を上記のように特定することにより、トナーとして求められる諸特性のバランスを取り易くすることが出来る。

【0057】また、本発明に係るトナー組成物中の結着樹脂成分は、実質的にTHF不溶分を含まず、THF可溶分により測定されるGPCの分子量分布において、分子量1,000以下を示す低分子量成分の面積比が15%以下であり、且つ、分子量100万以上を示す高分子量成分の面積比を0.5~25%とすることを本発明に係るワックス成分とのマッチングが非常に良好なものとなる。すなわち、分子量1,000以下を示す低分子量成分の面積比が15%を超えると、該ワックス成分により可塑化が急激に加速され、上述の如き問題がより顕著となる。更には、感光体ドラム表面へのトナー融着等、画像形成装置とのマッチングにも支障を生じる。一方、分子量100万以上を示す高分子量成分が0.5%未満の場合、該ワックス成分の良好な分散状態の維持が困難となったり、画像形成装置から受ける外力によりトナーが劣化し易くなる。このため、トナーの現像特性や保存性、更には耐久性の悪化を招いたりする。特に低温低湿環境下での画像カブリや高温高湿環境下での画像濃度低下が顕著なものとなる。逆にTHF不溶分や分子量100万以上の高分子量成分が25%を超えて存在すると、低温定着性やトナーの生産性を阻害するばかりか、トナー構成材料の均一分散が困難なものとなり、トナーの均一な摩擦帶電が得られず、現像特性が悪化する。また、分散状態を改善するためにトナー製造時に熱溶融混練等により外的に混合力を高めても、機械的剪断力による高分子鎖の切断を生じ、低温定着性と耐高温オフセット性のバランスを取ることが困難なものとなる。これらの傾向は、特にトナーの粒子径を微粒子化したり、高比重の磁性微粒子の均一分散を必須とする磁性トナーにおいて顕著なものとなる。

【0058】更に本発明に係るトナー組成物中の結着樹脂成分は、THF可溶分のGPCの分子量分布において、分子量10万以上の領域に相当する高分子量成分が、多官能性重合開始剤、及び/又は、多官能性不飽和单量体を用いて得られた重合体を用いることで、低温定着性と耐高温オフセット性を高度に達成しつつ、そのバランスを崩すことなくトナーの現像特性や耐久性、更に

は保存性等を格段に向上することができる。

【0059】本発明者等は、本発明に係るトナーが本発明の効果を發揮する理由を下記のように考えている。

【0060】すなわち、THFに可溶な緩やかな架橋、もしくは分枝構造を有する前記高分子量成分をトナー組成物中に含有させることにより、従来の架橋性重合体と比べ加熱定着時のトナーの溶融粘度を高めることなく、半溶融状態のトナーの弾性を維持することができる。また、本発明に係るワックス成分とのマッチングが良好で、可塑化された場合でも前述の如き弾性は失われることはない。これにより、低温定着性と耐高温オフセット性が格段に向上した。また、上記のような構造を有する高分子量成分を添加することで、トナー製造時に熱溶融混練を経ることにより局部的に相分離した前記揮発成分やワックス成分により可塑化された低溶融粘度部分との粘度差を解消し、トナー組成物に均一な混合力を享受することができる様になるので分散状態が相乗的に良化し、トナーの現像特性が向上する。更に、トナーの機械的強度を増すこともできるので、画像形成装置から受けた外力に対しても劣化を抑制することが可能となり、該画像形成装置とのマッチングも容易となる。

【0061】本発明において結着樹脂成分の分子量分布はGPCにより次の条件で測定される。

【0062】(樹脂のGPCの測定条件)

装置 : GPC-150C (ウォーターズ社製)  
カラム : KF801~7 (ショウデックス社製) の7連  
温度 : 40°C  
溶媒 : THF  
流速 : 1.0 ml/min.

試料 : 濃度0.05~0.6重量%の試料を0.1ml注入

【0063】また、試料は以下のようにして作製する。

【0064】試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFと良く混ぜ(試料の合一体がなくなるまで)、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようとする。その後、サンプル処理フィルター(ポアサイズ0.45~0.5μm、たとえば、マイショリディスクH-25-5 東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマシンサイエンス ジャパン社製などが利用できる)を通過させたものを、GPCの試料とする。また試料濃度は、樹脂成分が上記濃度となるように調整する。

【0065】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量較正曲線を使用する。

【0066】本発明に係るトナー組成物は、実質的にTHF不溶分を含まないことが好ましい。具体的には樹脂組成物基準で5重量%以下、好ましくは3重量%以下である。

【0067】本発明でのTHF不溶分とは、トナー中の

# 静電荷像現像用トナー、該トナーの製造方法、画像形成方法及び、該トナー用樹脂組成物...

特開平8-44110

樹脂組成物中のTHF溶媒に対して不溶性となったポリマー成分（実質的に架橋ポリマー）の重量割合を示し、架橋成分を含む樹脂組成物の架橋の程度を示すパラメーターとして使うことができる。THF不溶分とは、以下のように測定された値をもって定義する。

【0068】即ち、トナーサンプル0.5～1.0gを秤量し( $W_1$ g)、円筒濾紙(例えば東洋濾紙製No.86R)に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF100～200mlを用いて6時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分をエバボレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する( $W_2$ g)。トナー中の磁性体あるいは顔料の如き樹脂成分以外の成分の重量を( $W_3$ g)とする。THF不溶分は、下記式から求められる。

【0069】

【数1】

$$THF\text{不溶分}(\%) = \frac{W_1 - (W_3 + W_2)}{(W_1 - W_3)} \times 100$$

【0070】THF不溶分を5重量%を超えて含有すると、高度に低温定着化を達成することが出来ない。

【0071】本発明に係る結着樹脂を製造する方法として、溶液重合法により高分子量重合体と低分子量重合体を別々に合成した後にこれらを溶液状態で混合し、次いで脱溶剤する溶液ブレンド法、また、押出機等により溶融混練するドライブレンド法、さらに、従来公知の重合法等により高分子量重合体もしくは、低分子量重合体の何れか一方の重合体成分を生成させた後、該重合体成分を他方の重合体成分を与えるモノマーに溶解し、これを重合し、結着樹脂を得る所謂2段階重合法等が挙げられる。しかし、ドライブレンド法では、均一な分散、相溶の点で問題があり、また、2段階重合法だと均一な分散性等に利点が多いものの、低分子量重合体成分存在下で行う場合は、該低分子量重合体成分を高分子量成分以上に增量することが出来ないばかりか、低分子量成分の存在下では、本発明に所望の十分な高分子量成分の合成が非常に困難であるだけでなく、不必要的低分子量成分が副生成する等の欠点を生じる。逆に高分子量成分の存在下では低分子量成分の重合度を制御することが困難で、特に分子量1,000以下を示す副生成物量が増加し易く、また、モノマーの転化率も十分なものにならない為、結着樹脂中の未反応モノマーの残留量も増える傾向にあり、本発明に係るワックス成分とのマッチングに支障を生じる。したがって、本発明に係る結着樹脂の製造方法としては、該溶液ブレンド法が最も好適である。

【0072】本発明に係る結着樹脂の低分子量重合体成分と高分子量重合体成分の混合重量比は30:70～90:10であり、特に溶液ブレンド法にて製造する場合には50:50～85:15である。つまり、該高分子量成分がこの範囲より多いとトナーの定着性が悪化する。また、溶液混合時に粘度が上昇し、結着樹脂構成成

分の相溶性や分散性が悪化したり、結着樹脂の分子鎖の切断を招く。更にこのような結着樹脂と他のトナー構成材料とを溶融混練しても、該トナー構成材料の分散不良や偏析を引き起こす。逆に該高分子量成分が上記範囲より少ないとトナーの耐高温オフセット性が不十分なものとなるばかりか、現像特性の低下を引き起こす。

【0073】本発明に係る結着樹脂の高分子量成分の合成方法として本発明に用いることの出来る重合法として、乳化重合法や懸濁重合法が挙げられる。

【0074】このうち、乳化重合法は、水にはほとんど不溶の単量体(モノマー)を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相(重合体と単量体からなる油相)

と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。更に、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生成物が微細粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容易であること等の理由から、トナー用バインダー樹脂の製造方法として有利な点がある。

【0075】しかし、添加した乳化剤のため生成重合体が不純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要で、この不便を避けるためには懸濁重合が好都合である。

【0076】懸濁重合においては、水系溶媒100重量部に対して、モノマー100重量部以下(好ましくは10～90重量部)で行うのが良い。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、水系溶媒に対するモノマー量等で適當量があるが、一般に水系溶媒100重量部に対して0.05～1重量部で用いられる。重合温度は50～95℃が適當であるが、使用する開始剤、目的とするポリマーによって適宜選択すべきである。

【0077】本発明に用いられる結着樹脂の高分子量成分は本発明の目的を達成する為に、以下に例示する様な多官能構造を有する多官能性重合開始剤を用いることが好ましい。

【0078】多官能性重合開始剤の具体例としては、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,3-ビース-(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ- (*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3、トリス-(*t*-ブチルパーオキシ)トリアジン、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン、4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシバレリックアシッド-*n*-ブチルエステル、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサハイド

ドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、2, 2-ビス-(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン、2, 2-*t*-ブチルパーオキシオクタン及び各種ポリマーオキサイド等の1分子内に2つ以上のパーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基を有する多官能性重合開始剤、及びジアルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネート及び*t*-ブチルパーオキシイソプロピルマレート等の1分子内に、パーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基と重合性不飽和基の両方を有する多官能性重合開始剤から選択される。

【0079】これらの内、好ましいものは、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼレート及び2, 2-ビス-(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン、及び*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネートである。

【0080】これらの多官能性重合開始剤は、トナー用樹脂組成物として要求される種々の性能を満足する為に、単官能性重合開始剤と併用することが好適である。特に、該多官能性重合開始剤の半減期10時間を得る為の分解温度よりも低いそれを有する単官能性重合開始剤と併用することでトナーの現像特性が改善される。

【0081】具体的には、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノアゾベンゼン等のアゾ、及び、ジアゾ化合物等が利用出来る。

【0082】これらの単官能性重合開始剤は、前記多官能性重合開始剤と一緒にモノマー中に添加しても良いが、該多官能性重合開始剤の開始剤効率を適正に保つ為には、任意の重合条件下で、重合時間が該多官能性重合開始剤の示す半減期を経過した後に添加するのが好ましい。該単官能重合開始剤は、モノマー100重量部に対し、0.05~2重量部で用いられる。

【0083】本発明に用いられる結着樹脂の高分子量重合体成分は、本発明の目的を達成する為に、以下に例示する様な架橋性モノマーを含有することが好ましい。

【0084】架橋性モノマーとしては主として2個以上の重合可能な二重結合を有するモノマーが用いられ、具体例としては、芳香族ジビニル化合物、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類；例えば、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、

1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；エーテル結合を含むアル

- 05 キル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) プロ
- 15 パンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) プロパンジアクリレート、及び、以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；更には、ポリエステル型ジアクリレート化合物類、例えば、商品名MANDA(日本化20 薬)が挙げられる。多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタアクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート；等が挙げられる。
- 25 【0085】これらの架橋性モノマーは、他のモノマー成分100重量%に対して、1重量%以下の範囲で用いることにより、低温定着性と耐オフセット性を良好に満足するばかりか、トナーの保存性も向上する。
- 30 【0086】これらの架橋性モノマーのうち好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物(特にジビニルベンゼン)、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられ、他のモノマー成分100重量%に対して0.001~0.05重量%の範囲で使用するのが良い。これにより、トナーの粒径を微粒子化した場合でも各環境下における現像剤の現像特性が安定し、耐久性も向上する。また、本発明に係るワックス成分と良好なマッチングを示す。
- 35 【0087】本発明に係るトナー組成物の結着樹脂の高分子側成分は、カルボキシル基、カルボン酸塩基、又は、カルボン酸無水基のうち、少なくとも1種を有するモノマーユニットを含有させ、現像剤製造時の熱溶融混練工程を経ることによって架橋反応を促進させても良い。特に低溶融粘度の結着樹脂を用いた場合には、架橋反応による増粘効果により、現像剤を構成する各成分がこれまで以上に強く均一に剪断力を享受することが出来るので相乗的に分散性が良化され現像性の安定化が実現されることはもちろん、本発明に係るワックス成分と良
- 45 50

好なマッチングを示す。

【0088】架橋反応により所定の効果を発現させる為には、一定量以上の架橋結合を形成し得る上記カルボキシル基等を現像特性を損なわない範囲で含有させることができが好ましい。具体的には、本発明に係る結着樹脂を構成する高分子側成分の酸価が0.5~3.0となるように調整する。

【0089】本発明の架橋結合を形成し得る極性基を有する重合体成分としては、カルボキシル基、カルボン酸無水基、カルボン酸塩基のうち少なくとも1種以上を含有する重合体が最も良好な反応性を示す。ビニル系重合体合成用のカルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸などのアクリル酸及びその $\alpha$ -或いは $\beta$ -アルキル誘導体、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体又は無水マレイン酸などがあり、このようなモノマーを単独、或いは混合して、他のモノマーと共に重合させることにより所望の重合体を作ることができる。この中でも、特に不飽和ジカルボン酸のモノエステル誘導体を用いることが好ましい。

【0090】本発明で用いることのできるカルボキシル基を含有するモノマーとしては、例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノアリル、マレイン酸モノフェニル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノフェニルなどのような $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸のモノエステル類；n-ブテニルコハク酸モノブチル、n-オクテニルコハク酸モノメチル、n-ブテニルマロン酸モノエチル、n-ドデセニルグルタル酸モノメチル、n-ブテニルアジピン酸モノブチルなどのようなアルケニルジカルボン酸のモノエステル類；フタル酸モノメチルエステル、フタル酸モノエチルエステル、フタル酸モノブチルエステルなどのような芳香族ジカルボン酸のモノエステル類；などが挙げられる。

【0091】以上のようなカルボキシル基含有モノマーは、結着樹脂の高分子側を構成している全モノマーに対し1~3.0重量%、好ましくは3~2.0重量%添加すればよい。

【0092】上記のようなジカルボン酸のモノエステルモノマーが選択される理由としては、該懸濁重合では水系の懸濁液に対して、溶解度の高い酸モノマーの形で使用するのは適切でなく、溶解度の低いエステルの形で用いるのが好ましいからである。

【0093】本発明において、上記のような方法で得られた共重合体中のカルボン酸基及びカルボン酸エステル部位はアルカリ処理を行い、ケン化させることもできる。即ち、アルカリのカチオン成分と反応させて、カルボン酸基或いはカルボン酸エステル部位を極性官能基に

変化させることができが好ましい。結着樹脂の高分子側成分に含金属化合物と反応するカルボキシル基が含有されても、カルボキシル基が無水化、すなわち閉環された状態にあると、架橋反応の効率が低下するからである。

05 【0094】このアルカリ処理は、バインダー樹脂製造後、重合時に使用した溶媒中に水溶液として投入し、攪拌しながら行なえばよい。本発明に用いることのできるアルカリとしては、Na、K、Ca、Li、Mg、Baなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物；

10 Zn、Ag、Pb、Niなどの遷移金属の水酸化物；アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩、ピリジウム塩などの4級アンモニウム塩の水酸化物などがあり、特に好ましい例として、NaOHやKOHが挙げられる。

【0095】本発明において上記ケン化反応は、共重合体中のカルボン酸基及びカルボン酸エステル部位の全てに渡って行われる必要はなく、部分的にケン化反応が進行し、極性官能基に変わっていればよい。

【0096】また、ケン化反応に用いるアルカリの量は、バインダー樹脂中の極性基の種類、分散方法、構成モノマーの種類などにより一概に決定し難いのであるが、バインダー樹脂の酸価の0.02~5倍当量であればよい。0.02倍当量より少い場合はケン化反応が十分でなく、反応によって生じる極性官能基の数が少なくなり、結果として後の架橋反応が不十分となる。逆に5倍当量を超える場合は、カルボン酸エステル部位などの官能基に対し、エステルの加水分解、ケン化反応による塩の生成などによって官能基に悪影響を及ぼす。

【0097】尚、酸価の0.02~5倍当量のアルカリ処理を施した時は、処理後の残存カチオンイオン濃度が30 5~1000 ppmの間に含まれ、アルカリの量を規定するのに好ましく用いることができる。

【0098】本発明に係るトナーには、該トナー製造時における樹脂組成物の高分子鎖間の架橋を促進する為に含金属有機化合物を添加しても良く、特に気化性や昇華性に富む有機金属化合物を配位子や対イオンとして含有するものが優れた結果を与える。

【0099】金属イオンと配位子や対イオンを形成する有機化合物のうちで上記のような性質を有するものとしては、例えば、サリチル酸、サリチルアミド、サリチル40 アミン、サリチルアルデヒド、サリチロサリチル酸、ジtert-ブチルサリチル酸などのサリチル酸及びその誘導体、例えば、アセチルアセトン、プロピオンアセトンなどの $\beta$ -ジケトン類、例えば、酢酸塩やプロピオン酸などの低分子カルボン酸塩などがある。

45 【0100】一方、本発明に係る結着樹脂の低分子量成分の合成方法としては、公知の方法を用いることができる。しかしながら、塊状重合法では、高温で重合させて反応速度を速めることで、低分子量重合体を得ることができが、反応をコントロールしにくい問題点がある。

50 その点、溶液重合法では、溶媒によるラジカルの連鎖移

動の差を利用して、また、重合開始剤量や反応温度を調整することで低分子量重合体を温かな条件で容易に得ることができ、本発明で用いる樹脂組成物中の低分子量を得るには好ましい。特に、重合開始剤の使用量を最小限に抑え、重合開始剤の残渣の影響を極力抑えるという意味で、加圧条件下での溶液重合法も有効である。

【0101】本発明のトナーに用いられる結着樹脂の高分子側成分を得る為のモノマー及び、該低分子側成分を得る為のモノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

【0102】例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、等のスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等の不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、沸化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルなどのビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；のビニル系モノマーが単独もしくは2つ以上で用いられる。

【0103】これらの結着樹脂成分は、トナーの製造に際し、予め前記ワックス成分を混合、分散させておくことが好ましい。特に、バインダー製造時に該低分子量ワックス成分と高分子量重合体とを溶剤に予備溶解した

後、低分子量重合体溶液と混合する方法が好ましい。予め低分子量ワックス成分と高分子量成分を混合しておくことで、ミクロ領域での相分離が緩和され、高分子量成分を再凝集させず、低分子量成分との良好な分散状態が得られる。

【0104】係る重合体溶液の固体濃度は、分散効率、搅拌時の樹脂の変質防止、操作性等を考慮し、5~70重量%以下であることが好ましく、高分子重合体成分と低分子量ワックス成分の予備溶液は5~60重量%以下、低分子重合体溶液は5~70重量%以下であることが好ましい。

【0105】高分子重合体成分と低分子量ワックス成分を溶解又は分散させる方法は、搅拌混合により行われ、回分式でも連続式でも差し支えない。

【0106】ついで、低分子重合体溶液を混合する方法は、該予備溶液の固形分量に対して、該低分子重合体溶液を10~1000重量部添加し搅拌混合を行うことであり、回分式でも連続式でもさしつかえない。

【0107】本発明に係る樹脂組成物の溶液混合時に用いる有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルオール、キシロール、ソルベントナフサ1号、ソルベントナフサ2号、ソルベントナフサ3号、シクロヘキサン、エチルベンゼン、ソルベッソ100、ソルベッソ150、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、アミルアルコール、シクロヘキサンノール等のアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、n-酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール等のエーテル系溶剤等が挙げられる。これらの中で芳香族、ケトン系、エステル系の溶剤が好ましい。また、これらを混合して用いても差し支えない。

【0108】有機溶剤を除去する方法は、重合体の有機溶剤溶液を加熱後、常圧下で有機溶剤の10~80重量%を除去した後、減圧下で、残存溶剤を除去するのが良い。この時、有機溶剤溶液は、用いた有機溶剤の沸点以上、200°C以下に保持する必要がある。有機溶剤の沸点を下回ると溶剤留去時の効率が悪いだけでなく、有機溶剤中の重合体に不必要的剪断力がかかるたり、各構成重合体の再分散が促進され、ミクロな状態での相分離を起こす。また、200°Cを超えると重合体の解重合が進行し、分子切断によるオリゴマー生成にとどまらず、モノマー生成による製品樹脂内への残存モノマーの混入を招き、電子写真用トナーバインダーとして不適当なものとなる。

【0109】結着樹脂成分にワックス成分を予め混合、分散させておく場合、該結着樹脂成分中の揮発成分は、

0.2重量%未満に制御される。該揮発成分の残存量が0.2重量%以上になると前述の如き可塑化に起因する問題を生じるだけでなく、バインダー樹脂自身の保存性にも影響を生じる。

【0110】以上の製造方法によって得られた該トナー用樹脂組成物は、低分子量ワックス成分の分散性は言うまでもなく、低分子量重合体と高分子量重合体の相溶性に優れ、従来の方法と比較して、大幅な改善がなされる。

【0111】本発明に係るトナーに含まれる樹脂組成物の呈するガラス転移温度( $T_g$ )は50~70℃になるように調整される。 $T_g$ が50℃より低いと高温雰囲気下での現像剤の劣化や加熱定着時のオフセットの原因となる。また、70℃を超えると定着性全般に悪影響を及ぼす。

【0112】本発明において樹脂の $T_g$ は示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエルマー社製)を用い測定した。

【0113】測定試料は5~20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30℃~200℃の間で、昇温速度10℃/分で常温常湿下で測定を行う。この昇温過程で、温度40~100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点とした。

【0114】本発明のトナーにおいては帶電安定性、現像性向上の為、荷電制御剤を添加することが好ましい。

【0115】正荷電制御剤の具体例としては、一般にニグロシン、炭素数2~16のアルキル基を含むアジン系染料(特公昭42-1627号公報)、塩基性染料(例えばC.I.ベーシックイエロー2(C.I.41000)、C.I.ベーシックイエロー3(C.I.41000)、C.I.ベーシックレッド1(C.I.45160)、C.I.ベーシックレッド9(C.I.42500)、C.I.ベーシックバイオレット1(C.I.42535)、C.I.ベーシックバイオレット3(C.I.42555)、C.I.ベーシックバイオレット10(C.I.45170)、C.I.ベーシックバイオレット14(C.I.42510)、C.I.ベーシックブルー1(C.I.42025)、C.I.ベーシックブルー3(C.I.51000)

5)、C.I.ベーシックブルー5(C.I.42140)、C.I.ベーシックブルー7(C.I.42595)、C.I.ベーシックブルー9(C.I.52015)、C.I.ベーシックブルー24

05(C.I.52030)、C.I.ベーシックブルー25(C.I.52025)、C.I.ベーシックブルー26(C.I.44025)、C.I.ベーシックグリーン1(C.I.42040)、C.I.ベーシックグリーン4(C.I.42000)など、

10これらの塩基性染料のレーキ顔料(レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など)、C.I.ソルベントブラック3(C.I.26150)、ハンザイエローG(C.I.11680)、C.I.

15モードラントブラック11、C.I.ピグメントブラック1等が挙げられる。

【0116】または、例えばベンゾルメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルートリメチルアン

20モニウムクロライドなどの四級アンモニウム塩或いはアミノ基を含有するビニル系ポリマー、アミノ基を含有する縮合系ポリマー等のポリアミド樹脂等が挙げられ、好ましくはニグロシン、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン系含窒素化合物、ポリアミド等が好ましく用いられる。

【0117】また、負荷電制御剤の具体例としては、特公昭41-20153号、同42-27596号、同44-6397号、同45-26478号など記載されているモノアゾ染料の金属錯体、さらには特開昭50-1

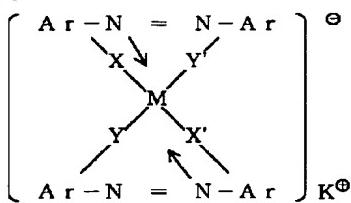
303338号に記載されているニトロアミン酸及びその塩或いはC.I.14645などの染顔料、特公昭55-42752号、特公昭58-41508号、特公昭58-7384号、特公昭59-7385号などに記載されているサリチル酸、ナフト工酸、ダイカルボン酸のZ

35n, Al, Co, Cr, Fe等の金属錯体、スルホン化した銅フタロシアニン顔料、ニトロ基、ハロゲンを導入したスチレンオリゴマー、塩素化パラフィン等を挙げることができる。特に分散性の面などから、一般式[I]で表わされるアゾ系金属錯体や一般式[II]で表わされる塩基性有機酸金属錯体が好ましい。

【0118】

【化1】

一般式 [I]



式中Mは配位中心金属を表わし、配位数6のCr, Co, Ni, Mn, Fe等があげられる。Arはアリール基であり、フェニル基、ナフチル基などがあげられ、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基及び炭素数1~18のアルキル基、アルコキシ基などがある。X, X', Y, Y'は-O-, -CO-, -NH-, -NR- (Rは炭素数1~4のアルキル基)である。K<sup>⊕</sup>は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウムを示す。

【0119】

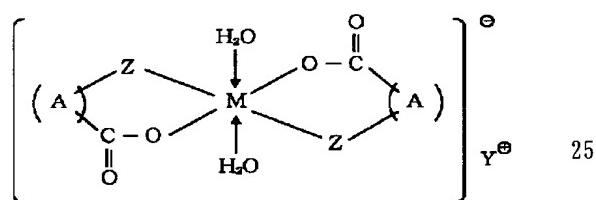
【化2】

[III]

【0120】

【化3】

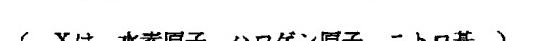
20



25

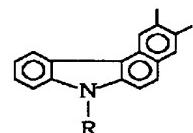
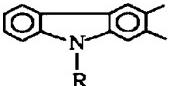
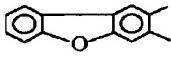
式中、Mは配位中心金属を表わし、配位数6のCr, Co, Ni, Mn,

Feなどが挙げられる。Aは、(アルキル基等の置換基を有して  
いてもよい)、



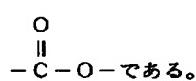
(Xは、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基)

及び



(Rは、水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>のアルキル又は

アルケニル基)を表わす。Y<sup>⊕</sup>は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウム等が挙げられる。Zは-O-或いは

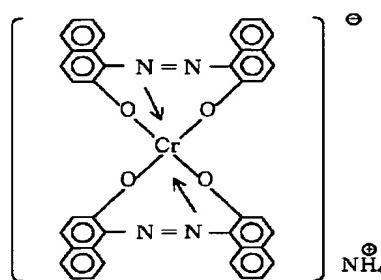


【0121】以下に該アゾ系金属錯体[I]、及び、塩基性有機酸金属錯体[III]の具体例を示す。

【0122】

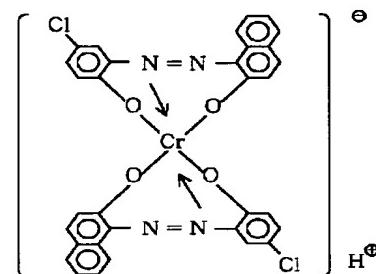
【化4】

錯体 [I] - 1



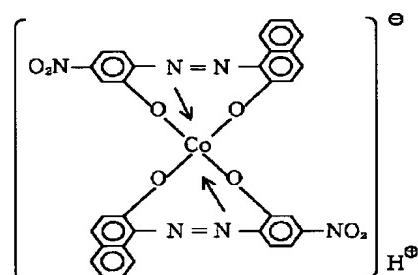
【化5】

錯体 [I] - 2



【0123】

錯体 [I] - 3



【0124】

【化6】

錯体 [I] - 4: A complex cationic structure. It features a central iron atom (Fe) coordinated to four phenylazide ligands (N=N-Phenyl-O-). Two ligands have a thioether group (-S-) at the para position of the phenyl ring. The cation is enclosed in brackets with a superscript minus sign and paired with a diethylammonium ion ( $\text{H}_3\text{N}^+-(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ).

【化7】

【0125】

【化8】

錯体 [I] - 5

錯体 [I] - 5: A complex cationic structure. It features a central chromium atom (Cr) coordinated to four phenylazide ligands (N=N-Phenyl-O-). Two ligands have a carbonyl group ( $\text{C=O}$ ) at the para position of the phenyl ring. The cation is enclosed in brackets with a superscript minus sign and paired with a proton ( $\text{H}^\oplus$ ).

【0126】

30 【化8】

【0127】

【化9】

40 【0128】

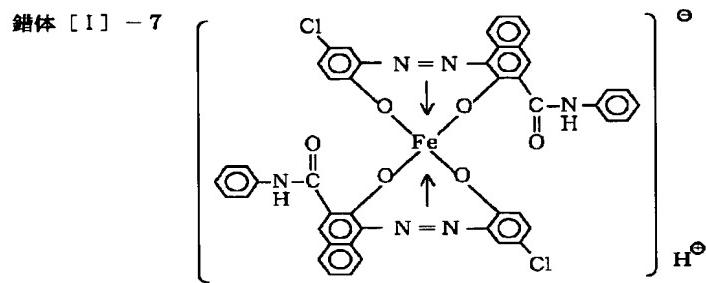
【化10】

錯体 [I] - 6

錯体 [I] - 6: A complex cationic structure. It features a central manganese atom (Mn) coordinated to four phenylazide ligands (N=N-Phenyl-O-). Two ligands have a carboxylic acid group ( $\text{HOOC}-$ ) at the para position of the phenyl ring. The cation is enclosed in brackets with a superscript minus sign and paired with a proton ( $\text{H}^\oplus$ ).

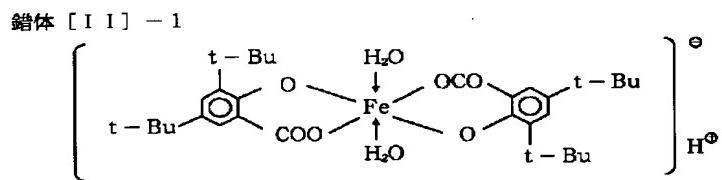
- 15 -

2000 11 23 15:11



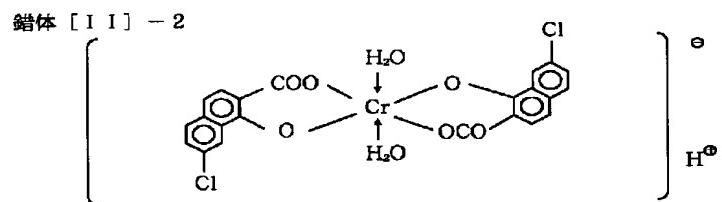
【0129】

10 【化11】



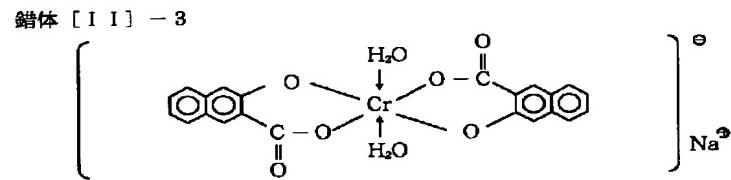
【0130】

【化12】



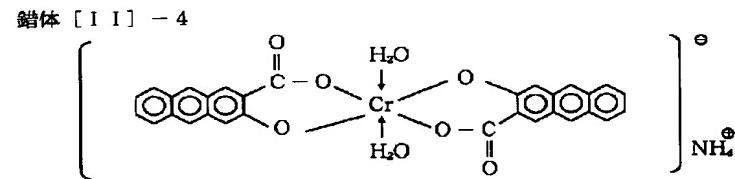
【0131】

25 【化13】



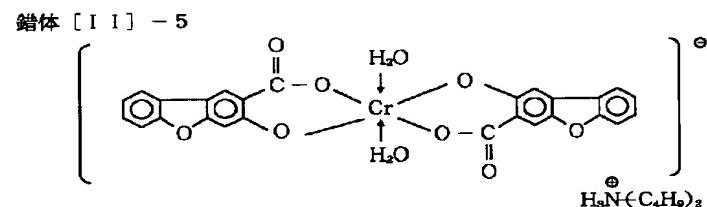
【0132】

【化14】



【0133】

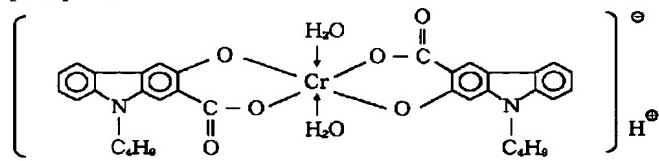
【化15】



【0134】

【化16】

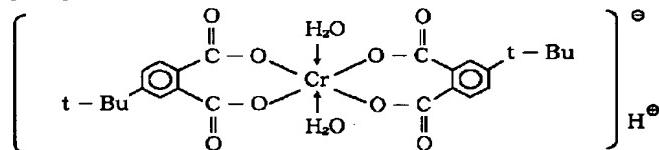
錯体 [I I] - 6



【0135】

【化17】

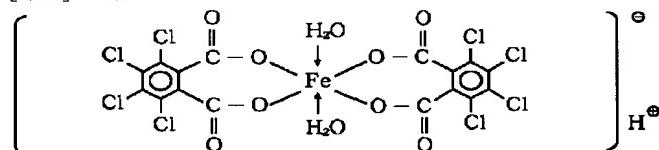
錯体 [I I] - 7



【0136】

【化18】

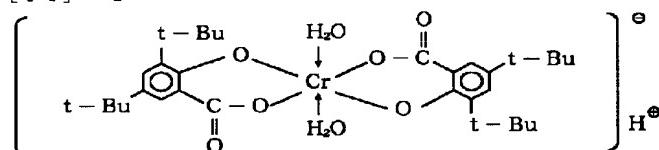
錯体 [I I] - 8



【0137】

【化19】

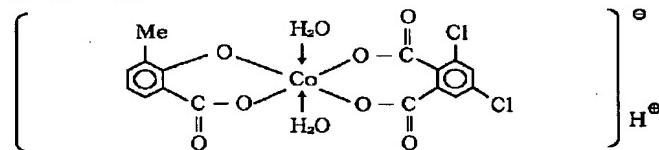
錯体 [I I] - 9



【0138】

【化20】

錯体 [I I] - 10



【0139】これらの金属錯体は、単独でも或いは2種以上組み合わせて用いることが可能である。

【0140】上記金属錯体を荷電制御剤として用いる場合、添加量は上述した様に良好な摩擦帶電性を保持しつつ、上記荷電制御剤による現像スリーブ表面の汚染による現像力の低下及び環境安定性の低下といった弊害を最小限に抑えるために結着樹脂100重量部に対して、0.1～5重量部の添加量が好ましい。

【0141】本発明のトナーにおいては、帶電安定性、現像性、流動性、耐久性向上の為、無機微粉体を添加することが好ましい。

【0142】本発明に用いられる無機微粉体としては、例えばシリカ微粉体、酸化チタン、アルミナ等が挙げられる。この中でもBET法で測定した窒素吸着による比

表面積が30m<sup>2</sup>/g以上(特に50～400m<sup>2</sup>/g)

の範囲内のものが良好な結果を与える。トナー100重

35 量部に対して無機微粉体0.01～8重量部、好ましくは0.1～5重量部使用するのが良い。

【0143】また、本発明に用いられる無機微粉末は、必要に応じ、疎水化、帯電性コントロール、などの目的でシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリ40 コーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物等の処理剤で、或いは種々の処理剤で併用して処理されていることも好ましい。

【0144】他の添加剤としては、例えばテフロン、ス45 テアリン酸亜鉛、ポリ弗化ビニリデンの如き滑剤、中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい。或いは酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。或いは例え

ば酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。ケーキング防止剤、

或いは例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等の導電性付与剤、又逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0145】更に本発明のトナーは、二成分系現像剤として用いる場合にはキャリア粉と混合して用いられる。この場合には、トナーとキャリア粉との混合比はトナー濃度として0.1~50重量%、好ましくは0.5~10重量%、更に好ましくは3~5重量%が望ましい。

【0146】本発明に使用しうるキャリアとしては、公知のものが全て使用可能であり、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉の如き磁性を有する粉体、ガラスピーズ等及びこれらの表面をフッ素系樹脂、ビニル系樹脂或いはシリコン系樹脂等で処理したものなどが挙げられる。

【0147】更に本発明のトナーは更に磁性材料を含有させ磁性トナーとしても使用しうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割をかねている。本発明の磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物等が挙げられる。

【0148】これらの磁性体は嵩密度が0.35g/cm<sup>3</sup>以上であり、平均粒径が0.1~2μm、好ましくは0.1~0.5μm程度のものが好ましく、トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約20~200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し40~150重量部が良い。なお、本発明において磁性体の嵩密度とは、JIS(日本工業規格)K-5101で測定される値をいう。

【0149】また、10Kエルステッド印加での磁気特性が抗磁力20~250エルステッド、飽和磁化50~200emu/g、残留磁化2~20emu/gのものが望ましい。

【0150】本発明のトナーに使用し得る着色剤としては、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。トナー着色剤は周知であって、例えば顔料としてカーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等がある。これらは定着画像の光学濃度を維持するのに必要充分な量が用いられ、樹脂100重量部に対し0.1~20重量部、好ましくは2~10重量部の添加量が良い。又同様の目的で、更に染料が用いられる。例えばアゾ系染料、アントラキノン系染料、

キサンテン系染料、メチル系染料等があり樹脂100重量部に対し、0.1~20重量部、好ましくは0.3~

3重量部の添加量が良い。

【0151】本発明に係る静電荷像現像用トナーを作製するにはバインダー樹脂、金属化合物、着色剤としての顔料、又は染料、磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤等を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融、捏和及び練肉してバインダー樹脂中に金属化合物、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び分級を行って本発明に係るところのトナーを得ることが出来る。

【0152】更に必要に応じ所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により充分混合し、本発明に係る静電荷像現像用トナーを得ることができる。

【0153】本発明に係るトナー組成物の製造方法において、前述の如きトナー組成物中のワックスの分散前後での該揮発成分の残留量が制御されていれば、前記溶融混練工程において一般的な混練方法を用いることが可能であるが、特にその中でも本発明に係るワックス成分の性能を損なわず、前記の様な他の添加剤との良好なる分散性を得るために、一軸或いは二軸のスクリューを有する押し出し装置を用いる。特にエクストルーダー方式が好ましい。この場合、エクストルーダーの混練軸の長さ(L)と直径(D)との比(L/D)を10~60として溶融混練する。これは溶融混練時のトナー組成物中の前記ワックス成分と揮発成分による相乗的な可塑効果を引き出し、トナー混練物中の局部的に相分離した高溶融粘度部分との粘度差を迅速に解消することができるため、良好な分散状態を達成することができる。また同時に、溶融混練時に外的に混合力を高めても機械的剪断力によるバインダー樹脂の分子鎖の切断が防止される。更には、バインダー樹脂の高分子側成分の構成を特定することにより、各トナー構成成分間での漏れ性を損なうことなく再凝集を防止することができるので分散状態も格段に向上する。L/Dを10未満として混練した場合、該バインダー樹脂の溶融粘度が十分に低下しないため、前記ワックス成分と揮発成分による可塑効果が享受されず、分散状態が改善されないばかりか、製造後のトナー組成物中の残留揮発成分量の制御が困難となり、前述の如きワックス成分の分散不良に起因する問題を生じる。また、L/Dが60を超える場合、該バインダー樹脂の溶融粘度が必要以上に低下するため、該ワックス成分の周辺のみが急激に可塑化され、他の添加剤の分散不良や該バインダー樹脂の相分離等を生じてしまうことがある。これらの傾向は、磁性材料のようなバインダー樹脂との比重差が大きい添加剤を含有する例えれば磁性トナーを製造する場合、より顕著となり、L/Dは1.5~5.5に限定される。

【0154】また、溶融混練時には、前記ワックス成分の示すDSC曲線での最大吸熱ピーク温度より20℃低

い温度以上、70℃高い温度以下で溶融混練する。

【0155】ワックスの融点より20℃低い温度以上で溶融混練することにより、結着樹脂中に細かく分散されているワックス成分が先に熱溶融し、溶融混練時の結着樹脂の溶融粘度を効率的に下げトナー構成成分の分散が必要な力以上の剪断力が結着樹脂にかかることが抑制されるため、結着樹脂の分子鎖、特に高分子鎖の切断を防止できるからである。ワックスの融点より20℃低い温度未満で混練した場合にはワックスが熱溶融する前に結着樹脂に剪断力が強く働き高分子鎖の切断が生じてしまうことがある。

【0156】また、ワックスの融点より70℃高い温度以上で溶融混練した場合、ワックス成分の溶融粘度が極端に下がり、同時に結着樹脂の溶融粘度も必要以上に低下し、ワックス成分の再凝集、他材料（荷電制御剤、着色剤、磁性材料等）の分散不良を生じてしまうことがある。

【0157】すなわちワックスの融点より20℃低い温度以上、好ましくはワックスの融点以上でかつワックスの融点より60℃高い温度以下、好ましくはワックスの融点より50℃高い温度以下で溶融混練することが、分散及び分子鎖切断防止のために良い。

【0158】また、溶融混練時にエクストルーダー等のペントロをエアー吸引することで残留モノマー、残留溶剤の少ないトナーを得ることができる。尚、予め結着樹脂中にワックス成分を溶液ブレンドすることで該結着樹脂中の脱溶剤が容易になり有効である。

【0159】上記のように、溶融混練時のトナー製造条件を特定することで、トナー組成物中の構成成分の分散状態を高め、尚且つ、該バインダー樹脂の分子量変化を必要最小限に留めることが可能となる。その結果、トナー化した後でも上述した個々のトナー構成材料の特質を損うことなく、トナーの諸特性を高度に達成することができる。

【0160】次に本発明に係る画像形成方法の一例について、図1の概略構成図を基に説明する。

【0161】10は回転ドラム型の静電潜像担持体（以下、感光体と記す）であり、該感光体1はアルミニウムの如き導電性基層10bと、その外面に形成した光導電層10aとを基本構成層とするものであり、図面上時計方向に所定の周速度（プロセススピード）で回転される。

【0162】11は接触帶電手段としての帶電ローラーであり、中心の芯金11bとその外周を形成した導電性弹性層とを基本構成とするものである。帶電ローラー11は、感光体10面に押圧力をもって圧接され、感光体10の回転に伴い従動回転する。 $V_1$ は帶電ローラー11に電圧を印加するための帶電バイアス電源であり、帶電ローラー11にバイアスが印加されることで感光体10の表面が所定の極性・電位に帶電される。次いで画像

露光14によって静電潜像が形成され、トナーを保有する現像手段16によりトナー画像として順次可視化されていく。

【0163】19は接触転写手段としての転写ローラー05であり、中心の芯金19bとその外周を形成した導電性弹性層19aとを基本構成とするものである。転写ローラー19は、感光体10面に少なくとも転写時に記録材Pを介して押圧力をもって圧接され、感光体10の周速度と等速度或は周速度に差をつけて回転させる。記録材料Pは感光体10と転写ローラー19との間に搬送されると同時に、転写ローラー19にトナーのトリボ電荷と逆極性のバイアスを転写バイアス電源 $V_2$ から印加することによって感光体10上のトナー画像が記録材Pの表面側に転写される。

【0164】次いで記録材Pは、ハロゲンヒータを内蔵させた加熱ローラーH aとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラーH bとを基本構成とする定着器Hへ搬送され、H aとH b間を通過することによってトナー像が定着される。トナー画像転写後の感光体10面では転写残りトナーの如き付着汚染物質を、感光体10にカウンター方向に圧接した弾性クリーニングブレードを具備したクリーニング装置13で洗浄面化され、更に除電露光装置30により除電されて、繰り返して作像される。さらに、フィルムを介してヒーターにより定着25する方法を用いてよい。

【0165】この様な接触帶電手段或は接触転写手段を有する画像形成装置では、コロナ帯電或はコロナ転写と比べて、比較的低電圧のバイアスで感光体の均一な帶電と十分な転写が可能となるため、放電器自体の小型化や30オゾンの如きコロナ放電生成物の抑制の点で優れている。

【0166】この他の接触帶電手段としては、帶電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帶電手段は、高電圧が不要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある反面、一般的には部材が直接感光体に接触するがゆえにトナー融着という弊害が生じやすいが、本発明のトナーを用いればそのような問題点が生じないため好ましい。本発明は、適用される接触帶電手段がどんな方法で、どんな作用効果を有するかといったことを限定するものではなく、部材を直接感光体に接触させて帶電させる方法であればすべて本発明に適用可能である。

【0167】帶電ローラーを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラーの当接圧が5～500g/cm<sup>2</sup>で、直流電圧に交流電圧を重畠したものを用いた時には、交流電圧=0.5～5kVpp、交流周波数=50～5kHz、直流電圧=±0.2～±1.5kVであり、直流電圧を用いた時には、直流電圧=±0.2～±5kVである。

【0168】帶電ローラー及び帶電ブレードの材質とし

# 静電荷像現像用トナー、該トナーの製造方法、画像形成方法及び、該トナー用樹脂組成物...

特開平8-44110

ては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)、PVDC(ポリ塩化ビニリデン)などが適用可能である。

【0169】本発明に適用可能な転写用回転体の材質としては、帯電ローラーと同様のものを用いることができ、好ましい転写のプロセス条件としては、ローラーの当接圧が5~500g/cmで、直流電圧が±0.2~±10kVである。

【0170】

【実施例】以下、具体的な実施例によって本発明を説明するが、本発明はなんらこれらに限定されるものではない。

【0171】本発明に用いられるワックス成分の内容をDSCの測定結果、及びGPCの測定結果と共に表1に

まとめる。

【0172】すなわち、C<sub>50</sub>の高級アルコールを75wt%含有するポリエチレンワックスA(本発明)、C<sub>30</sub>の高級アルコールを62wt%含有するポリプロピレンワックスB(本発明)、C<sub>50</sub>の高級脂肪族酸を67wt%含有するポリエチレンワックスC(本発明)、アーケ法より合成された炭化水素を分別することにより得られたワックスD、チーグラー触媒により低圧重合した炭化水素を分別することにより得られたワックスE、C<sub>22</sub>の高級アルコールを主成分とするワックスa(比較例)、ポリエチレンの熱分解より得られたワックスb(比較例)、及び、ポリプロピレンの熱分解より得られたワックスc(比較例)である。

【0173】

【表1】

ワックス成分の内容、及び、DSC/GPCの測定結果

ワックス成分	DSCデータ			GPCデータ			内 容
	降温時 最大発熱 ピーク温度 (°C)	昇温時 対応吸熱 ピーク温度 (°C)	温度差	Mw	Mn	Mw/Mn	
A	99	96	3	870	440	1.98	構造式がCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OHで代表される高級アルコールを75wt%含有するポリエチレンワックス
B	78	74	4	520	240	2.17	構造式がCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> OHで代表される高級アルコールを82wt%含有するポリプロピレンワックス
C	106	97	9	910	340	2.68	構造式がCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOHで代表される高級脂肪族酸を67wt%含有するポリエチレンワックス
D	111	115	4	1300	990	1.31	アーケ法より合成された炭化水素より分別されたワックス
E	120	127	7	2050	1350	1.51	チーグラー触媒により低圧重合した炭化水素より分別されたワックス
a	68	64	4	400	180	2.22	構造式がCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>2</sub> OHで代表される高級アルコール系ワックス
b	125	113	12	3200	750	4.27	ポリエチレンの熱分解より得られたワックス
c	140	100	40	7100	170	4.18	ポリプロピレンの熱分解より得られたワックス

【0174】[樹脂組成物の製造例1]

## 低分子量重合体(L-1)の合成

ガラス製オートクレーブ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、密封し、200°Cまで昇温させた。

【0175】同温度で加压還流状態を保ちながらステレン87重量部、アクリル酸-n-ブチル13重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部の混合液を2.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、重合を完了させ、低分子量重合体(L-1)溶液を得た。

【0176】この重合体溶液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-1)を分析したところ、Mw=8,500, Mn=4,300, P Mw=7,000, Tg=60°Cであった。

## 【0177】高分子量重合体(H-1)の合成

4つロフラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、ステレン68重量部、アクリル酸-n-ブチル27重量部、マレイン酸モノブチル5重量部、ジビニルベンゼン0.005重量部、及び、2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン(10時間半減期温度; 92°C)0.1重量部の混合液を加え、攪拌し、懸濁液とした。

【0178】フラスコ内を充分に窒素で置換した後、85°Cまで昇温して、重合を開始した。同温度に24時間保持した後、ベンゾイルパーオキサイド(10時間半減期温度; 72°C)0.1重量部を追加添加した。更に、12時間保持して重合を完了した。

【0179】反応終了後の懸濁液に、得られた高分子量重合体(H-1)の酸価(AV=8.0)の2倍当量のNaOH水溶液を投入し、2時間攪拌を行った。

【0180】該高分子量重合体(H-1)を濾別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=180万、Mn=11万、PMw=120万、Tg=60°Cであった。

#### 【0181】バインダーの製造例

4つ口のフラスコ内に、キシレン100重量部、上記高分子量重合体(H-1)25重量部、前記ワックス成分A(代表される構造式が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{48}\text{CH}_2\text{OH}$ で表される高級アルコール系ワックス)7重量部とを投入し、昇温して還流下で攪拌し、予備溶解を行う。この状態で12時間保持した後、高分子量重合体(H-1)とワックス成分Aとの均一な予備溶解液(Y-1)を得た。この予備溶解液中の固形分のTgは55°Cであった。

【0182】上記予備溶解液(Y-1)と該低分子量重合体(L-1)の均一溶液260重量部を還流下で混合した後、溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎してトナー用樹脂組成物(I)を得た。該樹脂組成物(I)の分子量を測定したところ、7,000と110万にピークを有し、Mw/Mnは47、Tgは56°Cであった。

【0183】また、該樹脂組成物(I)の揮発成分量は、0.11重量%、残留キシレン量は890ppm、未反応スチレン量は80ppmであった。

【0184】更に、この樹脂組成物の薄片をビデオマイクロスコープ(ウイルソン社製)で観察したところ、再凝集もなく非常に良好な分散が確認された。

#### 【0185】[樹脂組成物の製造例2]

##### バインダーの製造例

4つ口フラスコ内に、キシレン100重量部、上記高分子量重合体(H-1)25重量部を投入し、昇温して還流下で12時間攪拌し、高分子量重合体(H-1)の均一な溶解液を得た。

【0186】上記溶解液を上記該低分子量重合体(L-1)の均一溶液260重量部と還流下で混合した後、溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎してトナー用樹脂組成物(III)を得た。

【0187】該樹脂組成物(III)の分子量を測定したところ、7,000と100万にピークを有し、Mw/Mnは48、Tgは60°Cであった。

【0188】また、該樹脂組成物(III)の揮発成分量は、0.22重量%、残留キシレン量は1,600ppm、未反応スチレン量は250ppmであった。

#### 【0189】[樹脂組成物の製造例3]

##### 低分子量重合体(L-2)の合成

ガラス製オートクレーブ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、

密封し、200°Cまで昇温させた。

【0190】同温度で加圧還流状態を保ちながらスチレン70重量部とジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部の混合液を2.5時間かけて滴下した後、1時間05保持し、重合を完了させ、低分子量重合体(L-2)溶液を得た。

【0191】この重合体溶液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-2)を分析したところ、Mw=3,500、Mn=2,500、P10Mw=3,000、Tg=60°Cであった。

#### 【0192】高分子量重合体(H-2)の合成

4つ口フラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量15部、ジビニルベンゼン0.001重量部、及び、1,1-ビス(ジ-tert-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(10時間半減期温度;90°C)0.1重量部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。

【0193】フラスコ内を充分に窒素で置換した後、85°Cまで昇温して、重合を開始した。同温度に24時間保持した後、ベンゾイルパーオキサイド(10時間半減期温度;72°C)0.1重量部を追加添加した。更に、12時間保持して重合を完了した。

【0194】該高分子量重合体(H-2)を濾別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=160万、Mn=15万、PMw=80万、Tg=60°Cであった。

#### 【0195】バインダーの製造

前述の樹脂組成物の製造例2と同様に高分子量重合体(H-2)の溶解液を調製し、該低分子量重合体(L-2)溶液290重量部と還流下で混合した後、溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎してトナー用樹脂組成物(III)を得た。

【0196】該樹脂組成物(III)の分子量を測定したところ、3,100と80万にピークを有し、Mw/Mnは48、Tgは58°Cであった。

【0197】また、該樹脂組成物(III)の揮発成分量は、0.26重量%、残留キシレン量は1,800ppm、未反応スチレン量は390ppmであった。

#### 【0198】[樹脂組成物の製造例4]

##### バインダーの製造

4つ口フラスコ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、還流温度まで昇温させた。

【0199】同温度で還流状態を保ちながらスチレン44重量部、アクリル酸-n-ブチル6重量部、及び、1,1-ビス(ジ-tert-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン2重量部の混合液を4時間かけて滴下した後、1時間重合させた。その後、50新たにスチレン20重量部、アクリル酸-n-ブチル5

重量部、更に、*t e r t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート3重量部を添加し、追加重合を行った後、溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎してトナー用樹脂組成物(IV)を得た。

【0200】トナー用樹脂組成物(IV)を分析したところ、25,000にピークを有し、15万にショルダーを形成し、Mw/Mnは1.6、Tgは60℃であった。

【0201】また、該樹脂組成物(IV)の揮発量成分は、0.37重量%、残留キシレン量は2,600ppm、未反応スチレン量は800ppmであった。

#### 【0202】[樹脂組成物の製造例5]

##### バインダーの製造

4つロフラスコ内に脱気水300重量部とポリビニアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、前記低分子量重合体(L-2)50重量部、スチレン75重量部、アクリル酸-*n*-ブチル24重量部、ジビニルベンゼン1重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド4重量部の混合液を加え、搅拌し懸濁液とした。

【0203】フラスコ内を充分に窒素で置換した後、85℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に20時間保持し、パール状の樹脂組成物(V)を得た。

【0204】該樹脂組成物(V)の分子量を測定したところ、3,000にピークを有し、11万にショルダーを形成し、Mw/Mnは2.2、Tgは63℃であった。

【0205】また、該樹脂組成物(V)の揮発成分量が0.5重量%であった為、水蒸気蒸留と減圧乾燥を繰り返し、揮発成分量が0.04重量%、未反応スチレン170ppm、ベンズアルデヒド量は20ppmにした。

#### 【0206】[樹脂組成物の比較製造例1]

##### 低分子量重合体(L-3)の合成

スチレン77重量部、アクリル酸*n*-ブチル23重量部、及び、ジ-*t e r t*-ブチルパーオキサイド2重量部とした以外は前述の製造例3：低分子量重合体(L-2)の合成と同様にして、低分子量重合体(L-3)を得た。

【0207】この重合体液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-3)を分析したところ、Mw=35,000、Mn=20,000、PMw=30,000、Tg=58℃であった。

#### 【0208】高分子量重合体(H-3)の合成

4つロフラスコ内に脱気水180重量部とポリビニアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-*n*-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド0.1重量部の混合液を加え、搅拌し懸濁液とした。

【0209】フラスコ内を充分に窒素で置換した後、80℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に36時間保持して重合を完了した。

【0210】該高分子量重合体(H-3)を濾別し、水

洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=96万、Mn=45万、PMw=60万、Tg=60℃であった。

#### 【0211】バインダーの製造

4つロフラスコ内に、キシレン100重量部、上記低分子量重合体(L-1)75重量部、高分子量重合体(H-3)25重量部を投入し、昇温して還流下で12時間搅拌、混合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎して比較用樹脂組成物(i)を得た。

【0212】該比較用樹脂組成物(i)の分子量を測定したところ、30,500と50万にピークを有し、Mw/Mnは2.9、Tgは59℃であった。

【0213】また、該比較用樹脂組成物(i)の揮発量成分は、0.44重量%、残留キシレン量は3,300ppm、未反応スチレン量は670ppmであった。

#### 【0214】[樹脂組成物の比較製造例2]

##### 低分子量重合体(L-4)の合成

スチレン77重量部、アクリル酸-*n*-ブチル23重量部、及び、ジ-*t e r t*-ブチルパーオキサイド2重量部とした以外は前述の製造例3：低分子量重合体(L-2)の合成と同様にして、低分子量重合体(L-3)を得た。

【0215】この重合体溶液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-4)を分析したところ、Mw=20,000、Mn=8,000、PMw=10,000、Tg=58℃であった。

#### 【0216】高分子量重合体(H-4)の合成

4つロフラスコ内に脱気水180重量部とポリビニアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-*n*-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド0.1重量部の混合液を加え、搅拌し懸濁液とした。

【0217】フラスコ内を充分に窒素で置換した後、80℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に36時間保持して重合を完了した。

【0218】該高分子量重合体(H-4)を濾別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=70万、Mn=30万、PMw=40万、Tg=60℃であった。

#### 【0219】バインダー製造

4つロフラスコ内に、キシレン100重量部、上記低分子量重合体(L-1)75重量部、高分子量重合体(H-3)25重量部を投入し、昇温して還流下12時間搅拌、混合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎して比較用樹脂組成物(ii)を得た。

【0220】該比較用樹脂組成物(ii)の分子量を測定したところ、30,500と30万にピークを有し、Mw/Mnは2.9、Tgは55℃であった。

【0221】また、該比較用樹脂組成物(ii)の揮発量成分は、0.31重量%、残留キシレン量は2,100ppm、未反応スチレン量は600ppmであった。

#### 【0222】[樹脂組成物の比較製造例3]

# 静電荷像現像用トナー、該トナーの製造方法、画 像形成方法及び、該トナー用樹脂組成物...

特開平8-44110

## 高分子量重合体（H-5）の合成

4つ口フラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、ステレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド0.1重量部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。

【0223】フラスコ内を充分に窒素で置換した後、80℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に36時間保持して重合を完了した。

【0224】該高分子量重合体（H-5）を濾別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、 $M_w = 96\text{万}$ 、 $M_n = 5\text{万}$ 、 $PM_w = 60\text{万}$ 、 $T_g = 60^\circ\text{C}$ であった。

## 【0225】バインダーの製造

4つ口フラスコ内に、トルエン900重量部、上記高分子量重合体（H-5）150重量部、及び、前記ワックス成分a（代表される構造式が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_2$

樹脂組成物の製造例1で得られた樹脂組成物（I）

ワックス成分（A）

磁性体微粉体

負荷電性制御剤（アゾ染料系鉄錯体：前記錯体[I]-7）

100重量部

7重量部

100重量部

2重量部

【0230】上記材料を均一に予備混合した後、110℃に加熱された二軸エクストルーダーで溶融混練した。この時の該エクストルーダーのL/Dは3.5であった。この混練物を冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、更にジェットミルで微粉碎して、得られた粉碎物を風力分級し、重量平均径 $6.5\mu\text{m}$ の分級粉（1）を得た。

【0231】[トナーの製造例2～8、並びに、比較製造例1～4] 前記樹脂組成物の製造例で得られた樹脂組成物（I I）～（V）、及び、比較製造例で得られた比較用樹脂組成物（i）～（i i i）の各々100重量部に表1に記載のワックス成分を各々7重量部、磁性体微

OHで表される高級アルコール系ワックス）90重量部を投入し、攪拌しながらフラスコ内を充分に窒素で置換した後、昇温して還流させる。

【0226】この還流下で、ステレン400重量部、アクリル酸-n-ブチル50重量部、及びアソビスイソブチロニトリル3重量部を溶解した混合物を2.5時間かけて滴下しながら溶液重合を行った。

【0227】更に4時間重合を行った後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎して比較用樹脂組成物（i i i）を得た。

【0228】また、該比較用樹脂組成物（i i i）の揮発量成分は、0.53重量%、残留キシレン3,400ppm、未反応ステレン量は1,300ppmであった。

## 【0229】[トナーの製造例1]

樹脂組成物の製造例1で得られた樹脂組成物（I）

ワックス成分（A）	100重量部
磁性体微粉体	7重量部
負荷電性制御剤（アゾ染料系鉄錯体：前記錯体[I]-7）	100重量部
	2重量部

粉体を100重量部、負荷電性制御剤（アゾ染料系鉄錯体：前記錯体[I]-7）を2重量部を均一に混合した後、これを二軸エクストルーダーで溶融混練した。この混練物を冷却後、前記トナーの製造例1と同様にして、重量平均径 $6.5\mu\text{m}$ の分級粉（2）～（8）、及び、比較分級粉（9）～（12）を得た。

【0232】表2に上記トナー用分級粉の処方内容と製造条件をまとめる。

## 【0233】

## 30 【表2】

分級品 No.	処 方	溶融混練条件				
		樹脂 組成物	リカクス 成 分	設 定 温 度	L/D	その他の
トナーの 製造例2	(2)	(II)	(A)	110°C	35	ペントロよりエアー 吸引による脱気処理
" 3	(3)	(II)	(B)	130°C	"	
" 4	(4)	(II)	(C)	150°C	"	
" 5	(5)	(III)	(A)	130°C	"	
" 6	(6)	(III)	(D)	"	"	
" 7	(7)	(IV)	(E)	110°C	50	ペントロよりエアー 吸引による脱気処理
" 8	(8)	(V)	(D)	130°C	20	
比較製造例1	(9)	(i)	(a)	130°C	35	
" 2	(10)	(ii)	(b)	"	"	
" 3	(11)	(ii)	(c)	"	"	
" 4	(12)	(iii)	(a)	110°C	"	ペントロよりエアー 吸引による脱気処理

【0234】これらの分級粉各々100重量部に対して

1. 2重量部の疎水性オイル処理シリカ微粉体(BET比表面積: 200m<sup>2</sup>/g)を乾式混合し、トナー

(1)～(8)、並びに、比較用トナー(9)、(10)を得た。

【0235】[トナーの製造例9、並びに、比較製造例5]以上の樹脂組成物の製造例で得られた樹脂組成物

(I)、及び、比較製例で得られた比較用樹脂組成物(iii)の各々100重量部にカーボンブラック(BET比表面積: 130m<sup>2</sup>/g)5重量部、負荷電性制御剤(アゾ染料系鉄錯体: 前記錯体[I]～1)を3重量部を用いてL/Dを40とした一軸エクストルーダ

ーで溶融混練した以外は、上記トナー製造例と同様の方法で重量平均径6.2μmの分級粉と比較用分級粉を得た。

【0236】これらの分級粉各々100重量部に対して1.5重量部の疎水性酸化チタン微粉体(BET比表面積: 150m<sup>2</sup>/g)を乾式混合し、トナー(13)、並びに、比較用トナー(14)を得た。

【0237】上記製造例、及び、比較製造例で得られたトナーの揮発成分、分子量成分、及び、THF不溶分の測定結果を表3にまとめる。

【0238】

【表3】

揮発成分、分子量分布、及び、THF不溶分の測定結果一覧

トナーNo (=分級品No.)	揮発成分		分子量分布			THF不溶分 (重量%)	
	揮発成分 (重量%)	主要残留成分 <sup>①)</sup>	P <sub>1</sub> Mw <sup>②)</sup>	P <sub>2</sub> Mw <sup>③)</sup>	分子量1,000以下の面積%		
(1)	0.013	Xy(85)、St(20)	7,000	85万	7.6	14.5	1.2
(2)	0.018	Xy(130)、St(30)	"	70万	"	11.7	0.7
(3)	0.042	Xy(290)、St(60)	"	75万	"	13.2	0.9
(4)	0.079	Xy(570)、St(110)	"	80万	"	14.1	1.3
(5)	0.061	Xy(440)、St(80)	3,000	50万	14.2	3.5	1.5
(6)	0.077	Xy(550)、St(100)	"	40万	14.0	3.0	1.2
(7)	0.095	Xy(770)、St(140)	25,000 (但し、ソルダー)	13万	4.0	0.6	2.1
(8)	0.013	St(30)、Bz(10)	3,000	180万	10.5	22.0	3.9
(9)	0.120	Xy(810)、St(250)	30,000	25万	3.0	1.9	0
(10)	0.091	Xy(690)、St(120)	10,000	21万	8.0	0.3	0
(11)	0.046	Xy(330)、St(70)	"	16万	9.0	0	0
(12)	0.094	Xy(750)、St(140)	20,000	45万	17.4	6.0	1.5
(13)	0.026	Xy(180)、St(40)	7,000	97万	7.6	15.7	1.4
(14)	0.115	Xy(770)、St(240)	20,000	90万	17.7	10.4	1.6

\* 1) 表中、Xyはキシレン、Stはステレン、Bzはベンズアルデヒド、又、カッコ内の数字は存在量(ppm)を表す。

\* 2) P<sub>1</sub>Mw; 低分子領域でのピーク分子量\* 3) P<sub>2</sub>Mw; 高分子領域でのピーク分子量

【0239】次に本実施例に用いた画像形成装置について説明する。本実施例中では、市販のレーザービームプリンターLB-P-PX（キヤノン製）を下記の条件に設定して用いた。

【0240】画像形成装置の好ましい一具体例を図2～4を参照しながら説明する。

【0241】本実施例では感光体上のネガ（負極性）潜像をネガ（負極性）トナーを用いて現像する反転現像の装置を例にして説明する。

【0242】図2は本発明に適用するレーザービームプリンターの断面の概略的説明図である。

【0243】OPC感光体ドラム10（直径24mm）は、矢印の方向に回転し、帯電ロール11により暗部電位（Vd）が-600Vになる様に均一に帯電される。次に露光装置14により、画像部に露光が行われ、明部電位（V1）が-150Vの静電潜像が形成される。感光体ドラム10と現像剤担持体16（磁石17内包）上の現像剤層を非接触に間隙（300μm）を設定し、交流バイアス（f=1800Hz、Vpp=1200V）、及び、直流バイアス（Vdc=-400V）とをバイアス印加手段Vにより現像剤担持体16に印加しながら画像部をネガトナーで現像してトナー像を感光体ドラム上に形成した。得られた該トナー像を転写ロール19によって転写材上にトナーを転写し、感光体表面上に残ったトナーをクリーナー13によりクリーニングする。一方、感光体ドラム10から分離された転写材Pは加熱定着装置Hにより転写材P上のトナー画像を定着する為に加熱定着処理される。以上の工程を繰り返して画像形成を行っている。この時、加熱定着装置Hの、加熱

体21の検温素子21dの表面温度は130℃、加熱体21-加圧ローラー23間の総圧は6kg、加圧ローラーとフィルムのニップは3mmとし、定着フィルム22には、転写材との接触面にPTEFに導電性物質を分散させた低抵抗の離型層を有する厚さ50μmの耐熱性ポリイミドフィルムを使用した。

【0244】尚、非磁性トナーを用いる場合には、現像剤収納容器15内の現像剤担持体16の背面にスポンジ製の現像剤塗布ローラーを取り付けて画像形成を行う。

【0245】以上の設定条件で、常温常湿（25℃、60%RH）、及び、高温高湿（30℃、80%RH）環境下、4枚（A4サイズ）/分のプリントアウト速度で、本発明に係るトナー、及び、比較用トナーを補給しながら連続10,000枚にわたりプリントアウト試験を行い、得られた画像を下記項目について評価した。また、同時に、用いた画像形成装置とトナーとのマッチングも評価した。

【0246】[プリントアウト画像評価]

40 (1) 画像濃度

通常の複写機用普通紙（75g/m<sup>2</sup>）に3000枚プリントアウト終了時の画像濃度維持により評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」（マクベス社製）を用いて、原稿濃度が0.0の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

【0247】◎（優）：1.40以上，○

（良）：1.35以上、1.40未満

△（可）：1.00以上、1.35未満，×（不

可）：1.00未満

50 【0248】(2) ドット再現性

図5に示す模様をプリントアウトし、そのドット再現性を評価した。

【0249】◎：非常に良好（欠損2個以下／100個）

○：良好（欠損3～5個／100個）

△：実用可（欠損6～10個／100個）

×：実用不可（欠損11個以上／100個）

【0250】(3) 画像カブリ

「リフレクトメータ」（東京電色社製）により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度（%）を算出し、画像カブリを評価した。

【0251】◎：非常に良好（1.5%未満）

○：良好（1.5%以上、2.5%未満）

△：実用可（2.5%以上、4.0%未満）

×：実用不可（4%以上）

【0252】(4) 定着性

定着性は、50g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、柔軟な薄紙により定着画像を摺擦し、摺擦前後の画像濃度の低下率（%）で評価した。

【0253】◎（優）：5%以下，○（良）：5%以下、10%未満

△（可）：10%以上、20%未満，×（不可）：20%以上

【0254】(5) 耐オフセット性

耐オフセット性は、画像面積率約5%のサンプル画像をプリントアウトし、3000枚後の画像上の汚れの程度により評価した。

【0255】◎：非常に良好（未発生），○：良好（ほとんど発生せず）

△：実用可，×：実用不可

【0256】[保存安定性評価] トナーを45℃に設定した乾燥器に1週間放置した後、この放置トナーを常温常湿環境下で同様にプリントアウト試験を行い、得られた画像の画像濃度、及び、画像品質から評価した。

【0257】[画像形成装置マッチング評価]

(1) 現像スリーブとのマッチング

プリントアウト試験終了後、現像スリーブ表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

【0258】◎：非常に良好（未発生）

05 ○：良好（ほとんど発生せず）

△：実用可（固着があるが、画像への影響が少ない），

×：実用不可（固着が多く、画像ムラを生じる）

【0259】(2) 感光ドラムとのマッチング

10 感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

【0260】◎：非常に良好（未発生）

○：良好（わずかに傷の発生が見られるが、画像への影響はない）

15 △：実用可（固着や傷があるが、画像への影響が少ない），

×：実用不可（固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる）

【0261】(3) 定着装置とのマッチング

20 定着フィルム表面の様子を観察し、その耐久性を評価した。

【0262】(1) 表面性

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の傷や削れの発生の様子を目視で評価した。

25 【0263】◎：非常に良好（未発生），○：良好（ほとんど発生せず）

△：実用可，×：実用不可

【0264】(2) 残留トナーの固着状況

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の残留トナーの固着状況を目視で評価した。

【0265】◎：非常に良好（未発生），○：良好（ほとんど発生せず）

△：実用可，×：実用不可

【0266】以上の評価結果を表4, 5にまとめた。

35 【0267】

【表4】

プリントアウト画像評価結果

	トナーNo.	常温常温			高温高温			保存安定性			定着性	耐候性
		画像濃度	ドット再現性	カブリ	画像濃度	ドット再現性	カブリ	画像濃度	ドット再現性	カブリ		
実施例1	(1)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
" 2	(2)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
" 3	(3)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○
" 4	(4)	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	△	○	◎
" 5	(5)	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	○	○	◎	○
" 6	(6)	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	◎	△
" 7	(7)	○	○	○	△	○	△	○	△	△	△	△
" 8	(8)	○	○	○	○	△	○	○	△	○	△	○
比較例1	(9)	○	△	△	△	×	△	△	△	×	△	△
" 2	(10)	△	×	△	△	×	△	×	×	×	△	×
" 3	(11)	△	×	△	×	×	×	×	×	×	△	×
" 4	(12)	○	○	△	△	×	△	×	×	×	○	×
実施例9	(13)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例5	(14)	○	△	○	△	×	×	○	△	×	○	×

【0268】

【表5】

画像形成装置マッチング評価結果

	現像スリープ表面性	感光ドラム表面性	定着フィルム	
			表面性	固着状況
実施例1	◎	◎	◎	◎
2	◎	◎	◎	◎
3	◎	◎	◎	◎
4	◎	◎	◎	◎
5	◎	○	◎	◎
6	△	○	○	○
7	△	△	△	△
8	○	△	○	○
比較例1	△	×	△	×
2	×	×	×	×
3	×	×	×	×
4	×	×	×	×
実施例9	◎	◎	◎	◎
比較例5	△	×	×	×

【0269】

一組成物を構成する各成分が有する物性を特定すること

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、

により、極めて広い定着可能温度領域を有し、且つ、ド

トナー組成物中の揮発成分量を調整し、尚且つ、該トナ

50 ット再現性に優れ、カブリのない安定した良好なトナー

静電荷像現像用トナー、該トナーの製造方法、画像形成方法及び、該トナー用樹脂組成物...

特開平8-44110

画像を長期にわたって形成し得ることが出来た。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る画像形成方法を説明するための概略的構成図を示す。

【図2】本発明の実施例に用いた画像形成装置の概略的説明図である。

【図3】本発明の実施例に用いた定着装置の要部の分解斜視図である。

【図4】本発明の実施例に用いた定着装置の非駆動時のフィルム状態を示した要部の拡大横断面図である。

【図5】トナーの現像特性をチェックする為のチェックカ一模様の説明図である。

【符号の説明】

1 0 静電潜像担持体（感光ドラム）

1 1 帯電手段（帯電ロール）

1 2 カートリッジ

1 3 クリーニング手段

1 4 露光手段（画像露光）

1 5 現像剤収納容器

1 6 現像剤担持体（現像手段）

1 7 磁界発生手段

1 8 弹性層厚規制部材

1 9 転写手段（転写ロール）

05 2 0 ステー

2 1 加熱体

2 1 a ヒーター基板

2 1 b 発熱体

2 1 c 表面保護層

10 2 1 d 検温素子

2 2 定着フィルム

2 3 加圧ローラー

2 4 コイルばね

2 5 フィルム端部規制フランジ

15 2 6 給電コネクター

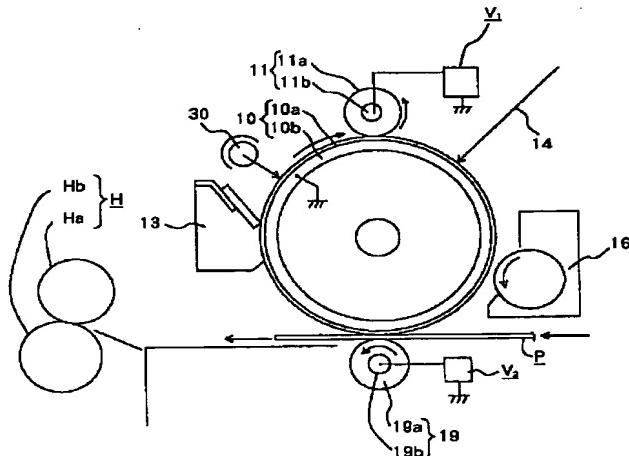
2 7 断電部材

2 8 入口ガイド

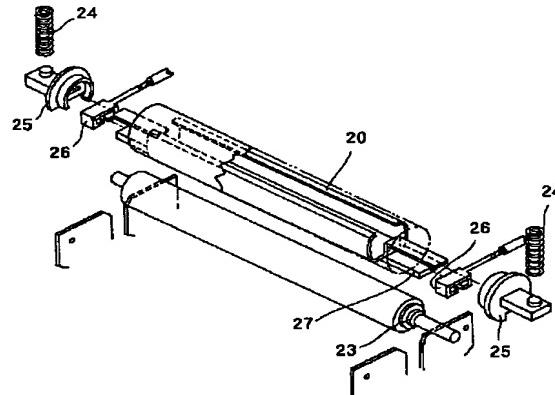
2 9 出口ガイド（分離ガイド）

3 0 除電露光

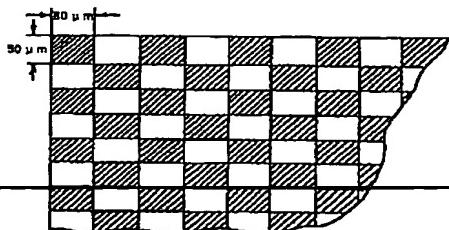
【図1】



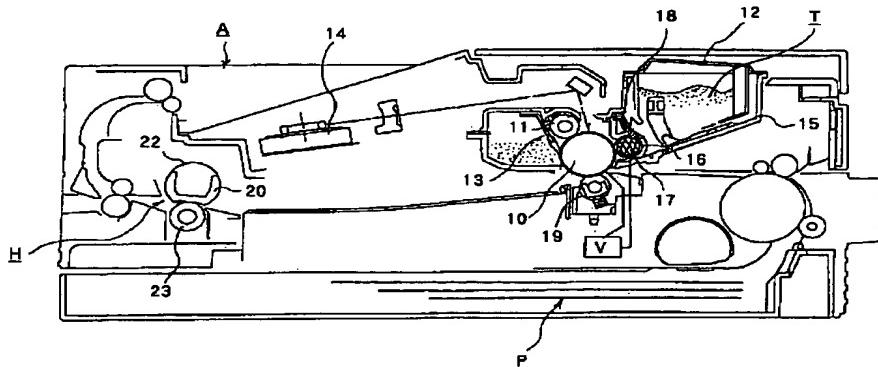
【図3】



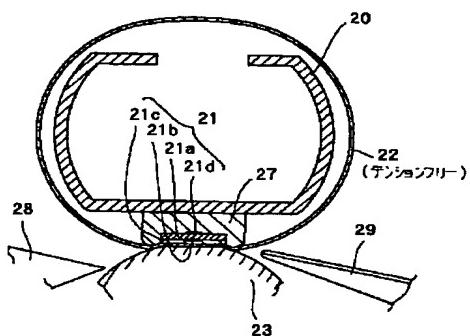
【図5】



【図2】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成7年8月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真、静電印刷、

磁気記録の如き画像形成方法において、静電荷潜像を顕像化する為のトナー、溶融混練工程を含む該トナーの製

40 造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び、該トナーに用いられる樹脂組成物とその製造方法に関する。特に、トナーで形成された顕画像を記録材に加熱定着させる定着方式に供される静電荷像現像用トナー、溶融混練工程を含む該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法、及び、該トナーに用いられる樹脂組成物とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法としては米国特許第2, 29

7, 691号明細書、特公昭42-23910号公報お

よび特公昭43-24748号公報等に記載されている

ように多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧あるいは溶剤蒸気等により定着し複写物を得るものであり、さらに感光体上に転写されず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】近年、このような複写装置は、より小型化、より軽量化そしてより高速化、より高信頼性が厳しく追求されてきており、その結果トナーに要求される性能もより高度になってきている。例えばトナー像を紙等のシート上に定着する工程に関して種々の方法や装置が開発されているが、現在最も一般的な方法は熱ローラーによる加熱圧着方式である。熱ローラーによる加熱圧着方式はトナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラーの表面に被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行うものである。この方法は熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に定着する際の熱効率が極めて良好であり迅速に定着を行うことが出来、高速電子写真複写機において非常に有効である。

【0004】しかしながら、上述の従来多用されてきた熱ローラー定着では、

(1) 热ローラーが所定温度に達するまでの画像形成作動禁止の時間、所謂ウエイト時間がある。

【0005】(2) 記録材の通過あるいは他の外的要因で加熱ローラーの温度が変動することによる定着不良および加熱ローラーへのトナーの転移所謂オフセット現象を防止するために加熱ローラーを最適な温度に維持する必要があり、このためには加熱ローラーあるいは加熱体の熱容量を大きくしなければならず、これには大きな電力を要すると共に、画像形成装置内の機内昇温の原因ともなる。

【0006】(3) 加圧ローラーが定着ローラーにくらべて低温度であるため、記録材が加熱ローラーを通過排出される際は、記録材および記録材上のトナーが緩慢に冷却されるため、トナーの粘着性が高い状態となり、ローラーの曲率とも相まってオフセットあるいは記録材を巻き込むことによる紙づまりを生ずることがある。等の問題が根本的に解決していない。

【0007】本出願人による特開昭63-313182号公報においては、パルス状に通電発熱させた低熱容量の発熱体によって移動する耐熱性シートを介してトナー顕像を加熱し、記録材へ定着させる定着装置によってウエイト時間が短く低消費電力の画像形成装置が提案されている。また、同様に本出願人による特開平1-187582号公報においては、トナーの顕像を耐熱性シートを介して記録材へ加熱定着する定着装置において、

該耐熱性シートが耐熱層と離型層あるいは低抵抗層を有することで、オフセット現象を有効に防止する定着装置が提案されている。

【0008】しかしながら、優れたトナー顕像の記録材への定着性、オフセットの防止等を達成しつつ、ウエイト時間が短く低消費電力である定着方法を実現するためには、上述の如き定着装置に加えて、トナーの特性に負うところが非常に大きい。

【0009】従来、トナー自身に良好な定着性と耐オフセット性を持たせようという考え方から、■トナーのバインダー樹脂として、分子量分布に2つのピークを有するものを用いる方法、■低分子量ワックスで代表される低分子量ポリオレフィン重合体をトナー中に添加する方法等が提案されている。

【0010】■の方法としては例えば、特開昭56-16144号公報、特開平2-235069号公報、特開昭63-127254号公報、特開平3-26831号公報、特開昭62-9356号公報、特開平3-72505号公報等が開示されており、■の方法としては例えば、特開昭52-3304号公報、特開昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報、特開昭58-215659号公報、特開昭60-217366号公報、特開昭60-252361号公報、特開昭60-252362号公報、特開平4-97162号公報等が開示されている。

【0011】しかし、ただ単に分子量分布に2ピークを有するバインダー樹脂を用いたり、ある種の離型剤をトナー中に含有せしめたりするのみでは、ある程度の定着性、及び、耐オフセット性の改善は見られるものの、トナー中のバインダー成分に不均一性を生じるだけでなく、ワックス等の他成分の分散を阻害したり、特定成分の偏在、遊離等が生じ易く、これによってカブリ等の画像汚れ、感光部材等への融着、フィルミング等の原因ともなる。

【0012】また、2ピークを有するバインダー樹脂において、多官能性開始剤を用いることで高分子量側を大きな分子量にしていくことも特開平2-272459号公報、特開平3-72505号公報等に記載されてはいるが、より低温での定着性や高温での耐オフセット性に高度に適用する為にはバインダー樹脂の分子量分布を広くする必要があり、これを2ピークを有するバインダー樹脂に適用した場合には、低分子側成分と高分子側成分の更なる2極化により双方の相溶性が悪化する為、上述の如き重大な問題を生じ易くなる。

【0013】そこで例えば、トナー構成成分の相溶性、分散性を改善する為に、トナー製造時における溶融混練時の混練条件を強化した場合には、混練によるトナー中のバインダー樹脂の分子鎖の切断等により、トナー時の分子量が低下する為に、耐オフセット性、特に高温側でのホットオフセット性を悪化させる等の問題が生じる。

また、耐オフセット性に対して充分な効果を出す為に多量にワックスを添加した場合には、耐ブロッキング性の悪化、及び、ワックスの分散がより悪化し、キャリアやスリープ等の現像剤担持体表面への汚染を促進させ、画像が劣化し、実用上問題となる。

【0014】これに対して特開平4-97162号公報では、2ピークを有するバインダー樹脂に特定の脂肪族アルコールを含有させたトナーが提案されている。しかし、係る従来のトナーは該脂肪族アルコールによる可塑効果により比較的良好な低温定着性を示す反面、定着ローラーへのオフセットトナー量が激増する為、定着装置に定着ウェップや定着クリーニングパッドの如きオフセットトナーの拭き取り装置を具備することが必須となる。また、該トナーを高温下で使用したり、室温下でも長期にわたって使用もしくは保存した場合、該脂肪族アルコールがトナー粒子中で大きな球晶に成長したり、ブルーミングする為、画像濃度低下や画像白地部へのトナーカブリ等の重大な問題を生じる。特に高比重の磁性微粒子の均一分散を必須とする磁性トナーに適用した場合には、上述の如き問題が顕在化すると共に、高品位現像を目的として、トナー粒径のより一層の微粒子化を試みると、感光体ドラム表面へのトナー融着やクリーニング不良といった新たな問題を生じ、その他の画像形成手段との組み合わせに困難を生じる。

【0015】上記に挙げたようなトナーに対して要求される種々の性能は互いに相反的であることが多く、しかもそれらを共に高性能に満足することが近年ますます望まれ、更に現像特性をも包括した総括的対応についての研究が行われてきてはいるが、未だ十分なものはない。

#### 【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、かかる従来技術の欠点を大幅に改良し、定着性と耐オフセット性を向上し、尚且つ、高品位な画像を長期にわたって安定して実現し、感光体や現像剤担持体に悪影響を及ぼさない電子写真プロセスに高度に適用を可能とする静電荷像現像用トナー、溶融混練工程を含む該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法及び該トナー用樹脂組成物とその製造方法を提供するものである。

#### 【0017】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、少なくとも結着樹脂と着色剤とワックス成分を分散させた組成物で形成されたトナーにおいて、

(a) 該トナー中の揮発成分が0.1重量%未満であり、

##### (b) 該ワックス成分が

i) 示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70~130℃の領域に最大吸熱ピークを示し、

ii) 該最大吸熱ピークのピーク温度に対して±9℃の範囲に降温時の最大発熱ピークを有する

ことを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0018】更に本発明は、該トナーの製造方法に関する。

【0019】更に本発明は、該トナーを用いた画像形成方法に関する。

【0020】更に本発明は、該トナーに好ましく用いられるトナー用樹脂組成物とその製造方法に関するものである。

【0021】本発明者等は、鋭意検討の結果、トナー組成物中の揮発成分含有量を調整し、尚且つ、該トナー組成物を構成する各成分が有する物性を特定することにより、極めて広い定着可能温度領域を有し、且つ、ドット再現に優れ、カブリのない安定した良好なトナー画像を長期わたって形成し得ることを見出し本発明を完成するに至った。

【0022】本発明に係るトナーは、後述する特定のワックスとの組み合わせにおいて、該トナー中の揮発成分が0.1重量%未満となるように制御される。好ましくは0.05重量%未満である。更に好ましくは0.02重量%未満である。

【0023】本発明において、揮発成分とは、後述するバインダー樹脂組成物の製造時に用いる溶剤や未反応モノマーはもちろん、未反応モノマーから派生する低分子量の副反応物、例えばスチレンの酸化分解から生じるベンズアルデヒドや安息香酸、更には他のトナー構成材料中に残留する低分子量成分やトナー製造時に発生する低分子量成分等が含まれる。この中でも特に樹脂製造時に用いる溶剤や未反応モノマーの残留成分は後述する本発明に係るワックス成分と共に存すると可塑効果を増大させる為、該ワックス成分のみならず、他のトナー組成物構成成分の分散速度が速くなる反面、該ワックス成分の再結晶の成長や相分離も容易となる。そこで、トナー製造に際し、該ワックス成分の分散前後の残存溶剤や未反応モノマーの存在量を制御することにより、トナー組成物構成成分の良好な分散状態とその状態での長期安定化を達成することが可能となり、トナーの諸特性が格段に向上する。

【0024】すなわち、該ワックス成分分散前のバインダー樹脂組成物中の揮発成分の残存溶剤量は300~3,000ppm、且つ、未反応モノマー量で50~300ppm、該ワックス成分を熱溶融混練等により分散した後の該残存溶剤量は1,000ppm以下、且つ、該未反応モノマー量は150ppm以下の範囲内に制御される。

【0025】本発明において、トナー中の揮発成分の定量方法については、■熱天秤等により、加熱時の重量減少量として測定する熱重量測定(TG)を用いる方法、■ガスクロマトグラフィー(GC)を用いる方法等の公知の方法を適用することが出来る。これらの中でもGCを用いる方法は、トナー用バインダー樹脂製造時に用い

る溶剤や未反応モノマーの残留成分を定着する場合は、特に有効な方法である。

【0026】本発明において、トナー中の揮発成分をTGにより定量する場合、サンプルを200℃まで加熱した際に観測される加熱減量分より求められる。具体例を以下に記す。

【0027】(TGの測定条件)

装置 : TGA-7、PE7700 (パーキンエルマー社製)

昇温速度: 10°C/min

測定環境: N<sub>2</sub>雰囲気下

【0028】また、トナー組成物やバインダー樹脂中の樹脂製造時に用いる溶剤や未反応モノマーの残留成分等をGCを用いて定量する場合の具体例を以下に記す。

【0029】(GCの測定条件)

装置 : GC-14A (島津製作所社製)

カラム : 溶融シリカキャビラリカラム (J&W S CIENTIFIC社製)

(サイズ…30m×0.249mm、液相…DBWA X、膜厚…0.25μm)

試料 : 2.55mgのDMFを内部標準とし、100mlのアセトンを加えて内部標準品入り溶媒をつくる。次に現像剤400mgを上記溶媒で10mlの溶液とする。30分間超音波振とう機にかけた後、1時間放置する。次に0.5μmのフィルターで濾過をする。

打ち込み試料量は4μlとする。

【0030】

検出器 : FID (スプリット比…1:20)

キャリアガス: N<sub>2</sub>ガス

オープン温度: 70°C→220°C (70°Cで2分待機後、5°C/分の割合で昇温)

注入口温度 : 200°C

検出器温度 : 200°C

検量線の作成: サンプル溶液と同様のDMF、アセトン溶液に対象となるモノマーを加えた標準サンプルについて同様にガスクロマトグラフ測定し、モノマーと内部標準品DMFの重量比/面積比を求める。

【0031】本発明に係るワックス成分は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に70~130°Cの領域に最大吸熱ピークを示し、該最大吸熱ピークのピーク温度に対して±9°Cの範囲に降温時の最大発熱ピークを有することを特徴とする。

【0032】昇温時のDSC曲線において、上記温度領域で該ワックス成分が融解することによりトナー製造時には、前記揮発成分と共に存することにより、バインダー樹脂に適度な可塑効果を及ぼし、均一なトナー組成物を与える。また、トナー製造後には良好な定着性はもとより、均一に分散した該ワックス成分による離型効果が効果的に発現され、定着領域の確保、更にはトナーの現像特性が向上する。

【0033】一方、降温時のDSC曲線では、該ワックス成分の凝固、結晶化に伴う発熱ピークが観測される。

この発熱ピークが昇温時の該吸熱ピークに近い温度領域に存在することは該ワックス成分がより均質であること

05 を示しており、この差を小さくすることにより、該ワックス成分の熱応答性が迅速なものとなると同時に、過度の可塑効果を抑制することが出来る。したがって、本発明に係るワックス成分は、該ワックス成分を含有するトナー組成物が定着装置で加熱された際、後述するバイン

10 ダー樹脂を瞬時に可塑化するため、低温定着に大きく貢献しつつ、該バインダー樹脂との相乗効果により離型性をも効果的に発揮することができ、低温定着性と耐高温オフセット性の両立を高度に達成することが可能となる。また、均質な状態のワックスが分散することで摩擦

15 带電に悪影響を与えず、トナーの現像特性が更に優れたものとなる。しかし、このようなワックス成分は、再結晶速度が速く、相分離を起こし易いので、トナー中の分散不良、画像形成装置から受ける外力によるトナー劣化、更には長期保存によるワックス成分のブルーミング

20 等の問題を招いていたが、前述した様にトナー組成物中の揮発成分の残存量を精密に制御することで解決されるばかりか、該ワックス成分の分散前のトナー構成成分中に含まれる揮発成分量を制御することにより、各トナー構成成分の分散状態が飛躍的に改善し、トナーの諸特性

25 が格段に向上した。

【0034】本発明に用いられるワックスは、次のようなワックスから得られるものである。パラフィンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタルワックス及びその誘導体、フィッシ

30 ャートロプシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体が挙げられ、誘導体に酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。

【0035】その他のワックスとしては、アルコール及びその誘導体、脂肪酸及びその誘導体、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ひまし油及びその誘導体、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクタムも利用できる。前記誘導体には、ケン化物、塩、アルキレンオキサイド付加物、エステルが含まれる。

35 【0036】中でも好ましく用いられるワックスは、アルキレンを高圧下でラジカル重合或いはチーグラー触媒を用いて重合した低分子量のポリアルキレン及びこの時の副生成物；高分子量のポリアルキレンを熱分解して得られる低分子量のポリアルキレン；一酸化炭素及び水素

40 からなる合成ガスから触媒を用いて得られる炭化水素の蒸留残分、或いはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素；から得られるワックスが用いられ、酸化防止剤が添加されていてもよい。或いは、直鎖状のアルコー

45 ル、アルコール誘導体、脂肪酸、酸アミド、エステル或いは、モンタン系誘導体である。更に、脂肪酸の不純物

50 50

を予め除去してあるものも好ましい。

【0037】特に好ましいものは、チーグラー触媒でエチレンの如きアルキレンを重合したもの及びこの時の副生成物、フィッシャートロップシュワックスの如き炭素数が数千、特に千ぐらいまでの炭化水素を母体とするものが良い。

【0038】これらのワックスから、プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留、超臨界ガス抽出法、分別結晶化（例えば、融液晶析及び結晶ろ別）等を利用して、ワックスを分子量により分別したワックスも本発明に好ましく用いられる。また分別後に、酸化やブロック共重合、グラフト変性を行なってもよい。例えば、これらの方法で、低分子量分を除去したもの、低分子量分を抽出したもの、更にこれらから低分子量分を除去したものなどの任意の分子量分布を持つものである。

【0039】特に本発明に係るトナーに低分子量のワックス成分を添加することは、本発明の好ましい形態の一つである。これらの低分子量ワックス成分は、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は3万以下、好ましくは1万以下のものが望ましい。更に好ましくは、 $M_w$  が  $400 \sim 3,000$ 、数平均分子量 ( $M_n$ ) が  $200 \sim 2,000$ 、更に  $M_w/M_n$  が  $3.0$  以下であることが望ましい。

【0040】このような分子量分布を持たせることにより、トナーに好ましい物理的特性を持たせることが出来る。すなわち、上記範囲より分子量が小さくなると熱的影響や機械的影響を過度に受け易く、耐オフセット性や保存性に問題が生じる。また、上記範囲より分子量が大きくなると、該化合物の添加効果が消失するだけでなく、画像形成装置とのマッチングに問題を生じる。

【0041】更に本発明に用いられる低分子量ワックス成分は、下記一般式

R-Y

【0042】[R:炭化水素基を示す。

Y: 水酸基、カルボキシル基、アルキルエーテル基、エステル基、スルホニル基を示す。] を有するゲルパミーションクロマトグラフによる重量平均分子量が  $300$  以下の化合物を  $60$  重量%以上、好ましくは  $70$  重量%以上含有させることにより本発明の目的を高度に達成することが出来る。すなわち、後述する接着樹脂とのマッチングが非常に良好である。

【0043】具体的な化合物例としては、

(A)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$  ( $n = \text{約}20 \sim \text{約}200$ )

(B)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $n = \text{約}20 \sim \text{約}200$ )

(C)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$   
( $n = \text{約}20 \sim \text{約}200$ ,  $m = 0 \sim \text{約}100$ )

(D)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$   
( $n = \text{約}20 \sim \text{約}200$ ,  $m = 0 \sim \text{約}100$ )

(E)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$  ( $n = \text{約}20 \sim$

約200)

等を挙げることができる。これらの化合物は、(A) 化合物の誘導体であり、主鎖は直鎖状の飽和炭化水素である。化合物 (A) から誘導される化合物であれば上記の例に示した以外のものでも使用出来る。

【0044】上記低分子量ワックス成分で特に好ましいものとしては、ガスクロマトグラフィー (GC) により測定される炭素数分布において炭素数が  $25$  以上、更には  $35$  以上、特には  $45$  以上を主成分とするものが好ましい。そして炭素数 (メチレン鎖1個) に応じて現われるピークが炭素数で1つ毎に規則的な強弱が現われる低分子量合成ワックス成分が、可塑効果の制御が容易で、本発明に好ましく用いられる。

【0045】現像特性、定着性、耐高温オフセット性等のトナーの諸特性をバランス良く、高度に達成する為には、最大のピークが炭素数  $25$  以上、特に  $30$  以上、さらには  $35 \sim 150$  にあるものが好ましく用いられる。

【0046】本発明においてDSC測定では、ワックスの熱のやり取りを測定しその挙動を観測するので、測定原理から、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。

【0047】測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。

【0048】本発明においてワックスの分子量分布はGPCにより次の条件で測定される。

【0049】〈ワックスのGPC測定条件〉

装置 : GPC-150C (ウォーターズ社製)

カラム : GMH-HT (東ソー社製) の2連

温度 :  $135^\circ\text{C}$

溶媒 : オージクロロベンゼン (0.1%アイオノール)

添加)

流速 :  $1.0\text{ ml/min}$ .

試料 : 濃度  $0.15$  重量%の試料を  $0.4\text{ ml}$  注入

【0050】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量較正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0051】本発明においてワックスの炭素数分布はガスクロマトグラフィー (GC) により次の条件で測定される。

【0052】〈GCの測定条件〉

装置 : HP 5890 シリーズII (横河電気社製)

カラム : SGE HT-5  $6\text{ m} \times 0.53\text{ mm}$

50 ID  $\times 0.15\mu\text{m}$

# 静電荷像現像用トナー、該トナーの製造方法、画像形成方法及び、該トナー用樹脂組成物...

特開平8-44110

キャリアガス: He 20 ml/min Constant FlowMode

オープン温度: 40°C → 450°C

注入口温度: 40°C → 450°C

検出器温度: 450°C

検出器: FID

注入口: プレッシャーコントロール付

【0053】以上の条件で注入口を圧力コントロールし、最適流量を一定に保ちつつ測定し、n-パラフィンを標準サンプルとして用いた。

【0054】本発明に係るトナー組成物中の結着樹脂成分は、THF可溶分により測定されるGPCの分子量分布において、分子量2,000～3万の領域にメインピークを有する分子量5万未満の低分子量成分と分子量10万以上の領域にサブピーク、もしくはショルダーを有する分子量5万以上の高分子量成分からなるものが好ましい。

【0055】該結着樹脂の高分子量成分のピーク分子量が10万未満の場合、トナーの耐高温オフセット性が満足なものとなるないばかりか、本発明に係るワックス成分の分散性や分散状態の保持が不十分となり、画像濃度の低下等の画像欠陥を生じ易くなる。また、該結着樹脂の低分子量成分のピーク分子量が2,000未満の場合には、該ワックス成分による可塑化が急激なものとなるため、耐高温オフセット性や保存性に重大な問題を生じる。また、局部的に相分離を生じ易くなるため、トナーの摩擦帶電も不均一なものとなり現像特性も悪化する。一方、ピーク分子量が3万を超えると、該ワックス成分の分散状態はある程度改善され、現像特性は向上するものの定着性が十分なものでなくなる。また、粉碎法等によりトナーを製造する場合には生産性の低下を招く。

【0056】すなわち、該結着樹脂成分のGPCの分子量分布を上記のように特定することにより、トナーとして求められる諸特性のバランスを取り易くすることが出来る。

【0057】また、本発明に係るトナー組成物中の結着樹脂成分は、実質的にTHF不溶分を含まず、THF可溶分により測定されるGPCの分子量分布において、分子量1,000以下を示す低分子量成分の面積比が15%以下であり、且つ、分子量100万以上を示す高分子量成分の面積比を0.5～25%とすることで本発明に係るワックス成分とのマッチングが非常に良好なものとなる。すなわち、分子量1,000以下を示す低分子量成分の面積比が15%を超えると、該ワックス成分により可塑化が急激に加速され、上述の如き問題がより顕著となる。更には、感光体ドラム表面へのトナー融着等、画像形成装置とのマッチングにも支障を生じる。一方、分子量100万以上を示す高分子量成分が0.5%未満の場合、該ワックス成分の良好な分散状態の維持が困難となったり、画像形成装置から受ける外力によりトナー

が劣化し易くなる。このため、トナーの現像特性や保存性、更には耐久性の悪化を招いたりする。特に低温低湿環境下での画像カブリや高温高湿環境下での画像濃度低下が顕著なものとなる。逆にTHF不溶分や分子量10

05 0万以上の高分子量成分が25%を超えて存在すると、低温定着性やトナーの生産性を阻害するばかりか、トナー構成材料の均一分散が困難なものとなり、トナーの均一な摩擦帶電が得られず、現像特性が悪化する。また、分散状態を改善するためにトナー製造時に熱溶融混練等10 により外的に混合力を高めても、機械的剪断力による高分子鎖の切断を生じ、低温定着性と耐高温オフセット性のバランスを取ることが困難なものとなる。これらの傾向は、特にトナーの粒子径を微粒子化したり、高比重の磁性微粒子の均一分散を必須とする磁性トナーにおいて15 顕著なものとなる。

【0058】更に本発明に係るトナー組成物中の結着樹脂成分は、THF可溶分のGPCの分子量分布において、分子量10万以上の領域に相当する高分子量成分が、多官能性重合開始剤、及び／又は、多官能性不饱和20 単量体を用いて得られた重合体を用いることで、低温定着性と耐高温オフセット性を高度に達成しつつ、そのバランスを崩すことなくトナーの現像特性や耐久性、更には保存性等を格段に向上することができる。

【0059】本発明者等は、本発明に係るトナーが本発25 明の効果を発揮する理由を下記のように考えている。

【0060】すなわち、THFに可溶な緩やかな架橋、もしくは分枝構造を有する前記高分子量成分をトナー組成物中に含有させることにより、従来の架橋性重合体と比べ加熱定着時のトナーの溶融粘度を高めることなく、30 半溶融状態のトナーの弾性を維持することができる。また、本発明に係るワックス成分とのマッチングが良好で、可塑化された場合でも前述の如き弹性は失われることはない。これにより、低温定着性と耐高温オフセット性が格段に向上した。また、上記のような構造を有する35 高分子量成分を添加することで、トナー製造時に熱溶融混練を経ることにより局部的に相分離した前記揮発成分やワックス成分により可塑化された低溶融粘度部分との粘度差を解消し、トナー組成物に均一な混合力を享受することができる様になるので分散状態が相乗的に良化40 し、トナーの現像特性が向上する。更に、トナーの機械的強度を増すこともできるので、画像形成装置から受ける外力に対しても劣化を抑制することが可能となり、該画像形成装置とのマッチングも容易となる。

【0061】本発明において結着樹脂成分の分子量分布45 はGPCにより次の条件で測定される。

【0062】〈樹脂のGPCの測定条件〉

装置: GPC-150C (ウォーターズ社製)

カラム: KF 801～7 (ショウデックス社製) の7連

温度: 40°C

溶媒: THF

50

流速 : 1. 0 ml/m i n.

試料 : 濃度 0. 05 ~ 0. 6 重量% の試料を 0. 1 m l 注入

【0063】また、試料は以下のようにして作製する。

【0064】試料を THF 中に入れ、数時間放置した後、十分振とうし THF と良く混ぜ（試料の合一体がなくなるまで）、更に 12 時間以上静置する。このとき THF 中への放置時間が 24 時間以上となるようする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ 0. 45 ~ 0. 5 μm、たとえば、マイショリディスク H-25-5 東ソー社製、エキクロディスク 25CR ゲルマン サイエンス ジャパン社製などが利用できる）を通過させたものを、GPC の試料とする。また試料濃度は、樹脂成分が上記濃度となるように調整する。

【0065】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量較正曲線を使用する。

【0066】本発明に係るトナー組成物は、実質的に THF 不溶分を含まないことが好ましい。具体的には樹脂組成物基準で 5 重量% 以下、好ましくは 3 重量% 以下である。

【0067】本発明での THF 不溶分とは、トナー中の樹脂組成物中の THF 溶媒に対して不溶性となったポリマー成分（実質的に架橋ポリマー）の重量割合を示し、架橋成分を含む樹脂組成物の架橋の程度を示すパラメーターとして使うことができる。THF 不溶分とは、以下のように測定された値をもって定義する。

【0068】即ち、トナーサンプル 0. 5 ~ 1. 0 g を秤量し ( $W_1$  g)、円筒濾紙（例えば東洋濾紙製 No. 86R）に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒として THF 100 ~ 200 ml を用いて 6 時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分をエバボレートした後、100 °C で数時間真空乾燥し、THF 可溶樹脂成分量を秤量する ( $W_2$  g)。トナー中の磁性体あるいは顔料の如き樹脂成分以外の成分の重量を ( $W_3$  g) とする。THF 不溶分は、下記式から求められる。

【0069】

【数1】

$$\text{THF 不溶分} (\%) = \frac{W_1 - (W_3 + W_2)}{W_1} \times 100$$

【0070】THF 不溶分を  $W$  重量% を超えて含有すると、高度に低温定着化を達成することが出来ない。

【0071】本発明に係る結着樹脂を製造する方法として、溶液重合法により高分子量重合体と低分子量重合体を別々に合成した後にこれらを溶液状態で混合し、次いで脱溶剤する溶液ブレンド法、また、押出機等により溶融混練するドライブレンド法、さらに、従来公知の重合法等により高分子量重合体もしくは、低分子量重合体の何れか一方の重合体成分を生成させた後、該重合体成分

を他方の重合体成分を与えるモノマーに溶解し、これを重合し、結着樹脂を得る所謂 2 段階重合法等が挙げられる。しかし、ドライブレンド法では、均一な分散、相溶の点で問題があり、また、2 段階重合法だと均一な分散性等に利点が多いものの、低分子量重合体成分存在下で行う場合は、該低分子量重合体成分を高分子量成分以上に增量することが出来ないばかりか、低分子量成分の存在下では、本発明に所望の十分な高分子量成分の合成が非常に困難であるだけでなく、不必要的低分子量成分が副生成する等の欠点を生じる。逆に高分子量成分の存在下では低分子量成分の重合度を制御することが困難で、特に分子量 1,000 以下を示す副生成物量が増加し易く、また、モノマーの転化率も十分なものにならない為、結着樹脂中の未反応モノマーの残留量も増える傾向

05 10 15 20 25 30 35 40 45 50

にあり、本発明に係るワックス成分とのマッチングに支障を生じる。したがって、本発明に係る結着樹脂の製造方法としては、該溶液ブレンド法が最も好適である。

【0072】本発明に係る結着樹脂の低分子量重合体成分と高分子量重合体成分の混合重量比は 30 : 70 ~ 90 : 10 であり、特に溶液ブレンド法にて製造する場合には 50 : 50 ~ 85 : 15 である。つまり、該高分子量成分がこの範囲より多いとトナーの定着性が悪化する。また、溶液混合時に粘度が上昇し、結着樹脂構成成分の相溶性や分散性が悪化したり、結着樹脂の分子鎖の切断を招く。更にこのような結着樹脂と他のトナー構成材料とを溶融混練しても、該トナー構成材料の分散不良や偏析を引き起こす。逆に該高分子量成分が上記範囲より少ないとトナーの耐高温オフセット性が不十分なものとなるばかりか、現像特性の低下を引き起こす。

【0073】本発明に係る結着樹脂の高分子量成分の合成方法として本発明に用いることの出来る重合法として、乳化重合法や懸濁重合法が挙げられる。

【0074】このうち、乳化重合法は、水にほとんど不溶の单量体（モノマー）を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相（重合体と单量体からなる油相）と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。更に、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生成物が微細粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容易であること等の理由から、トナー用バインダー樹脂の製造方法として有利な点がある。

【0075】しかし、添加した乳化剤のため生成重合体が不純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要で、この不便を避けるためには懸濁重合が好都合である。

【0076】懸濁重合においては、水系溶媒 100 重量部に対して、モノマー 100 重量部以下（好ましくは 1

0～90重量部)で行うのが良い。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、水系溶媒に対するモノマー量等で適當量があるが、一般に水系溶媒100重量部に対して0.05～1重量部で用いられる。重合温度は50～95℃が適當であるが、使用する開始剤、目的とするポリマーによって適宜選択すべきである。

【0077】本発明に用いられる結着樹脂の高分子量成分は本発明の目的を達成する為に、以下に例示する様な多官能構造を有する多官能性重合開始剤を用いることが好ましい。

【0078】多官能性重合開始剤の具体例としては、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 3-ビス-(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、トリス-(*t*-ブチルパーオキシ)トリアジン、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2, 2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン、4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシバレリックアシド-*n*-ブチルエステル、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシトリメチルアジペト、2, 2-ビス-(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-*t*-ブチルパーオキシオクタン及び各種ポリマーオキサイド等の1分子内に2つ以上のパーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基を有する多官能性重合開始剤、及びジアリルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネート及び*t*-ブチルパーオキシイソプロピルフマレート等の1分子内に、パーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基と重合性不飽和基の両方を有する多官能性重合開始剤から選択される。

【0079】これらの内、好ましいものは、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼレート及び2, 2-ビス-(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、及び*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネートである。

【0080】これらの多官能性重合開始剤は、トナー用樹脂組成物として要求される種々の性能を満足する為に、単官能性重合開始剤と併用することが好適である。特に、該多官能性重合開始剤の半減期10時間を得る為の分解温度よりも低いそれを有する単官能性重合開始剤と併用することでトナーの現像特性が改善される。

【0081】具体的には、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサンエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノアゾベンゼン等のアゾ、及び、ジアゾ化合物等が利用出来る。

【0082】これらの単官能性重合開始剤は、前記多官能性重合開始剤と同時にモノマー中に添加しても良いが、該多官能性重合開始剤の開始剤効率を適正に保つ為には、任意の重合条件下で、重合時間が該多官能性重合開始剤の示す半減期を経過した後に添加するのが好ましい。該単官能重合開始剤は、モノマー100重量部に対し、0.05～2重量部で用いられる。

【0083】本発明に用いられる結着樹脂の高分子量重合体成分は、本発明の目的を達成する為に、以下に例示する様な架橋性モノマーを含有することが好ましい。

【0084】架橋性モノマーとしては主として2個以上の重合可能な二重結合を有するモノマーが用いられ、具体例としては、芳香族ジビニル化合物、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類；例えば、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、及び、以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；更には、ポリエステル型ジアクリレート化合物類、例えば、商品名MANDA(日本化薬)が挙げられる。多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールアクリレート、トリメチロールエタントリ

45 アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート；等が挙げられる。

【0085】これらの架橋性モノマーは、他のモノマー成分100重量%に対して、1重量%以下の範囲で用いることにより、低温定着性と耐オフセット性を良好に満足するばかりか、トナーの保存性も向上する。

【0086】これらの架橋性モノマーのうち好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられ、他のモノマー成分100重量%に対して0.001～0.05重量%の範囲で使用するのが良い。これにより、トナーの粒径を微粒子化した場合でも各環境下における現像剤の現像特性が安定し、耐久性も向上する。また、本発明に係るワックス成分と良好なマッチングを示す。

【0087】本発明に係るトナー組成物の結着樹脂の高分子側成分は、カルボキシル基、カルボン酸塩基、又は、カルボン酸無水基のうち、少なくとも1種を有するモノマーユニットを含有させ、現像剤製造時の熱溶融混練工程を経ることによって架橋反応を促進させても良い。特に低溶融粘度の結着樹脂を用いた場合には、架橋反応による増粘効果により、現像剤を構成する各成分がこれまで以上に強く均一に剪断力を享受することが出来るので相乗的に分散性が良化され現像性の安定化が実現されることはもちろん、本発明に係るワックス成分と良好なマッチングを示す。

【0088】架橋反応により所定の効果を発現させる為には、一定量以上の架橋結合を形成し得る上記カルボキシル基等を現像特性を損なわない範囲で含有させることができが好ましい。具体的には、本発明に係る結着樹脂を構成する高分子側成分の酸価が0.5～3.0となるように調整する。

【0089】本発明の架橋結合を形成し得る極性基を有する重合体成分としては、カルボキシル基、カルボン酸無水基、カルボン酸塩基のうち少なくとも1種以上を含有する重合体が最も良好な反応性を示す。ビニル系重合体合成用のカルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸などのアクリル酸及びその $\alpha$ -或いは $\beta$ -アルキル誘導体、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体又は無水マレイン酸などがあり、このようなモノマーを単独、或いは混合して、他のモノマーと共に重合させることにより所望の重合体を作ることができる。この中でも、特に不飽和ジカルボン酸のモノエステル誘導体を用いることが好ましい。

【0090】本発明で用いることのできるカルボキシル基を含有するモノマーとしては、例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノアリル、マレイン酸モノフェニル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノフェ

ニルなどのような $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸のモノエステル類；n-ブテニルコハク酸モノブチル、n-オクテニルコハク酸モノメチル、n-ブテニルマロン酸モノエチル、n-ドデセニルグルタル酸モノメチル、n-ブ

05 テニルアジピン酸モノブチルなどのアルケニルジカルボン酸のモノエステル類；フタル酸モノメチルエステル、フタル酸モノエチルエステル、フタル酸モノブチルエステルなどの芳香族ジカルボン酸のモノエステル類；などが挙げられる。

10 【0091】以上のようなカルボキシル基含有モノマーは、結着樹脂の高分子側を構成している全モノマーに対し1～30重量%、好ましくは3～20重量%添加すればよい。

【0092】上記のようなジカルボン酸のモノエステル15 モノマーが選択される理由としては、該懸濁重合では水系の懸濁液に対して、溶解度の高い酸モノマーの形で使用するのは適切でなく、溶解度の低いエステルの形で用いるのが好ましいからである。

【0093】本発明において、上記のような方法で得られた共重合体中のカルボン酸基及びカルボン酸エステル20 部位はアルカリ処理を行い、ケン化させることもできる。即ち、アルカリのカチオン成分と反応させて、カルボン酸基或いはカルボン酸エステル部位を極性官能基に変化させることが好ましい。結着樹脂の高分子側成分に

25 含金属化合物と反応するカルボキシル基が含有されていても、カルボキシル基が無水化、すなわち閉環された状態にあると、架橋反応の効率が低下するからである。

【0094】このアルカリ処理は、バインダー樹脂製造後、重合時に使用した溶媒中に水溶液として投入し、搅拌しながら行なえばよい。本発明に用いることのできるアルカリとしては、Na、K、Ca、Li、Mg、Baなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物；Zn、Ag、Pb、Niなどの遷移金属の水酸化物；アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩、ピリジウム塩35 などの4級アンモニウム塩の水酸化物などがあり、特に好ましい例として、NaOHやKOHが挙げられる。

【0095】本発明において上記ケン化反応は、共重合体中のカルボン酸基及びカルボン酸エステル部位の全てに渡って行われる必要はなく、部分的にケン化反応が進行し、極性官能基に変わればよい。

【0096】また、ケン化反応に用いるアルカリの量は、バインダー樹脂中の極性基の種類、分散方法、構成モノマーの種類などにより一概に決定し難いのであるが、バインダー樹脂の酸価の0.02～5倍当量であればよい。0.02倍当量より少ない場合はケン化反応が十分でなく、反応によって生じる極性官能基の数が少くなり、結果として後の架橋反応が不十分となる。逆に5倍当量を超える場合は、カルボン酸エステル部位などの官能基に対し、エステルの加水分解、ケン化反応による塩の生成などによって官能基に悪影響を及ぼす。

【0097】尚、酸価の0.02~5倍当量のアルカリ処理を施した時は、処理後の残存カチオンイオン濃度が5~1000 ppmの間に含まれ、アルカリの量を規定するのに好ましく用いることができる。

【0098】本発明に係るトナーには、該トナー製造時における樹脂組成物の高分子鎖間の架橋を促進する為に含金属有機化合物を添加しても良く、特に気化性や昇華性に富む有機金属化合物を配位子や対イオンとして含有するものが優れた結果を与える。

【0099】金属イオンと配位子や対イオンを形成する有機化合物のうちで上記のような性質を有するものとしては、例えば、サリチル酸、サリチルアミド、サリチルアミン、サリチルアルデヒド、サリチロサリチル酸、*tert*-ブチルサリチル酸などのサリチル酸及びその誘導体、例えば、アセチルアセトン、プロピオンアセトンなどのβ-ジケトン類、例えば、酢酸塩やプロピオニ酸などの低分子カルボン酸塩などがある。

【0100】一方、本発明に係る結着樹脂の低分子量成分の合成方法としては、公知の方法を用いることができる。しかしながら、塊状重合法では、高温で重合させて反応速度を速めることで、低分子量重合体を得ることができると、反応をコントロールしにくい問題点がある。その点、溶液重合法では、溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用して、また、重合開始剤量や反応温度を調整することで低分子量重合体を温和な条件で容易に得ることができ、本発明で用いる樹脂組成物中の低分子量体を得るには好ましい。特に、重合開始剤の使用量を最小限に抑え、重合開始剤の残渣の影響を極力抑えるという意味で、加圧条件下での溶液重合法も有効である。

【0101】本発明のトナーに用いられる結着樹脂の高分子側成分を得る為のモノマー及び、該低分子側成分を得る為のモノマーとしては、次のようなものが挙げられる。

【0102】例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、等のスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン等の不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、沸化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオニ酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルなどのビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシ

ル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；

05 アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-15 ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；のビニル系モノマーが単独もしくは2つ以上で用いられる。

20 【0103】これらの結着樹脂成分は、トナーの製造に際し、予め前記ワックス成分を混合、分散させておくことが好ましい。特に、バインダー製造時に該低分子量ワックス成分と高分子量重合体とを溶剤に予備溶解した後、低分子量重合体溶液と混合する方法が好ましい。予め低分子量ワックス成分と高分子量成分を混合しておくことで、ミクロ領域での相分離が緩和され、高分子量成分を再凝集させず、低分子量成分との良好な分散状態が得られる。

【0104】係る重合体溶液の固体濃度は、分散効率、30 搅拌時の樹脂の変質防止、操作性等を考慮し、5~70重量%以下であることが好ましく、高分子重合体成分と低分子量ワックス成分の予備溶液は5~60重量%以下、低分子重合体溶液は5~70重量%以下であることが好ましい。

35 【0105】高分子重合体成分と低分子量ワックス成分を溶解又は分散させる方法は、搅拌混合により行われ、回分式でも連続式でも差し支えない。

【0106】ついで、低分子重合体溶液を混合する方法は、該予備溶液の固形分量に対して、該低分子重合体溶液を10~100重量部添加し搅拌混合を行うことであり、回分式でも連続式でもさしつかえない。

40 【0107】本発明に係る樹脂組成物の溶液混合時に用いる有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルオール、キシロール、ソルベントナフサ1号、ソルベントナフサ2号、ソルベントナフサ3号、シクロヘキサン、エチルベンゼン、ソルベッソ100、ソルベッソ150、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、isopropanol、n-ブチルアルコール、sec-butylalcohol、isobutylalcohol、アミルアルコール、シクロヘキサン等の

50

アルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、n-酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルピトール等のエーテル系溶剤等が挙げられる。これらの中で芳香族、ケトン系、エステル系の溶剤が好ましい。また、これらを混合して用いても差し支えない。

【0108】有機溶剤を除去する方法は、重合体の有機溶剤溶液を加熱後、常圧下で有機溶剤の10~80重量%を除去した後、減圧下で、残存溶剤を除去するのが良い。この時、有機溶剤溶液は、用いた有機溶剤の沸点以上、200°C以下に保持する必要がある。有機溶剤の沸点を下回ると溶剤留去時の効率が悪いだけでなく、有機溶剤中の重合体に不必要的剪断力がかかるたり、各構成重合体の再分散が促進され、ミクロな状態での相分離を起こす。また、200°Cを超えると重合体の解重合が進行し、分子切断によるオリゴマー生成にとどまらず、モノマー生成による製品樹脂内への残存モノマーの混入を招き、電子写真用トナーバインダーとして不適当なものとなる。

【0109】結着樹脂成分にワックス成分を予め混合、分散させておく場合、該結着樹脂成分中の揮発成分は、0.2重量%未満に制御される。該揮発成分の残存量が0.2重量%以上になると前述の如き可塑化に起因する問題を生じるだけでなく、バインダー樹脂自身の保存性にも影響を生じる。

【0110】以上の製造方法によって得られた該トナー用樹脂組成物は、低分子量ワックス成分の分散性は言うまでもなく、低分子量重合体と高分子量重合体の相溶性に優れ、従来の方法と比較して、大幅な改善がなされる。

【0111】本発明に係るトナーに含まれる樹脂組成物の呈するガラス転移温度(Tg)は50~70°Cになるように調整される。Tgが50°Cより低いと高温雰囲気下での現像剤の劣化や加熱定着時のオフセットの原因となる。また、70°Cを超えると定着性全般に悪影響を及ぼす。

【0112】本発明において樹脂のTgは示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエルマー社製)を用い測定した。

【0113】測定試料は5~20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30°C~200°Cの間で、昇温速度10°C/分で常温常湿下で測定を行う。この昇温過程で、温度40~100°Cの範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点とした。

【0114】本発明のトナーにおいては帶電安定性、現

像性向上の為、荷電制御剤を添加することが好ましい。

【0115】正荷電制御剤の具体例としては、一般にニグロシン、炭素数2~16のアルキル基を含むアジン系染料(特公昭42-1627号公報)、塩基性染料(例

- 05 えばC.I.ベーシック イエロー 2(C.I.41000)、C.I.ベーシック イエロー 3(C.I.ベーシック レッド 1(C.I.45160)、C.I.ベーシック レッド 9(C.I.42500)、C.I.ベーシックバイオレット 1(C.I.42535)、C.I.ベーシック バイオレット 3(C.I.42555)、C.I.ベーシック バイオレット 10(C.I.45170)、C.I.ベーシック バイオレット 14(C.I.42510)、C.I.ベーシック ブルー 1(C.I.42025)、  
10 C.I.ベーシック ブルー 3(C.I.51005)、C.I.ベーシック ブルー 5(C.I.42140)、C.I.ベーシック ブルー 7(C.I.42595)、C.I.ベーシック ブルー 9(C.I.52015)、C.I.ベーシック ブルー 24(C.I.52030)、C.I.ベーシック ブルー 25(C.I.52025)、C.I.ベーシック ブルー 26(C.I.44025)、C.I.ベーシック グリーン 1(C.I.42040)、C.I.ベーシック グリーン 4(C.I.42000)など、  
25 これらの塩基性染料のレーク顔料(レーク化剤としては、りんタンクステン酸、りんモリブデン酸、りんタンクステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアノ化物、フェロシアノ化物など)、C.I.ソルベント ブラック 3(C.I.26150)、ハンザイエローG(C.I.11680)、C.I.モードラント ブラック 11、C.I.ピグメント ブラック 1等が挙げられる。

- 30 【0116】または、例えばベンゾルメチル-ヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルートリメチルアンモニウムクロライドなどの四級アンモニウム塩或いはアミノ基を含有するビニル系ポリマー、アミノ基を含有する縮合系ポリマー等のポリアミド樹脂等が挙げられ、好ましくはニグロシン、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン系含窒素化合物、ポリアミド等が好ましく用いられる。

- 35 【0117】また、負荷電制御剤の具体例としては、特公昭41-20153号、同42-27596号、同44-6397号、同45-26478号など記載されているモノアゾ染料の金属錯体、さらには特開昭50-133338号に記載されているニトロアミン酸及びその塩或いはC.I.14645などの染顔料、特公昭55-42752号、特公昭58-41508号、特公昭58-7384号、特公昭59-7385号などに記載されているサリチル酸、ナフトト酸、ダイカルボン酸の乙50 n、Al、Co、Cr、Fe等の金属錯体、スルホン化

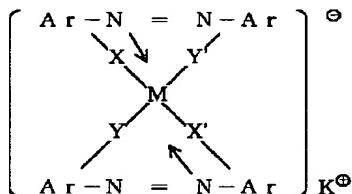
した銅フタロシアニン顔料、ニトロ基、ハロゲンを導入したスチレンオリゴマー、塩素化パラフィン等を挙げることができる。特に分散性の面などから、一般式 [I] で表わされるアゾ系金属錯体や一般式 [II] で表わさ

れる塩基性有機酸金属錯体が好ましい。

【0118】

【化1】

一般式 [I]



式中Mは配位中心金属を表わし、配位数6のCr, Co, Ni, Mn, Fe等があげられる。Arはアリール基であり、フェニル基、ナフチル基などがあげられ、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニド基及び炭素数1~18のアルキル基、アルコキシ基などがある。X, X', Y, Y'は-O-, -CO-, -NH-, -NR- (Rは炭素数1~4のアルキル基)である。K<sup>⊕</sup>は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウムを示す。

【0119】

【化2】

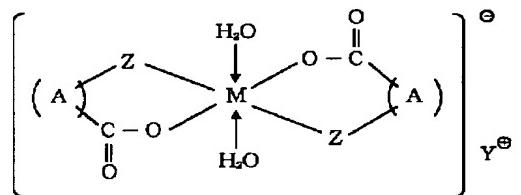
【0120】

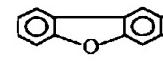
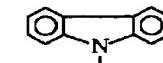
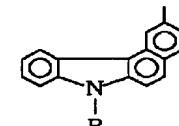
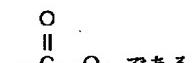
【化3】

[III]

25

30



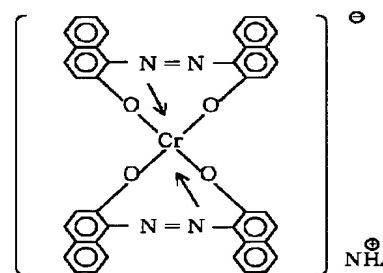
式中、Mは配位中心金属を表わし、配位数6のCr, Co, Ni, Mn, Feなどが挙げられる。Aは、 (アルキル基等の置換基を有して  
いてもよい)、X—、X—、  
X—、X—  
( Xは、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基 )  
及び、  
  
( Rは、水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>のアルキル又は  
アルケニル基 )を表わす。Y<sup>⊖</sup>は水素、ナトリウム、カリウム、アンモ  
ニウム、脂肪族アンモニウム等が挙げられる。Zは—O—或いは  
である。

【0121】以下に該アゾ系金属錯体 [I]、及び、塩  
基性有機酸金属錯体 [II] の具体例を示す。

【0122】

【化4】

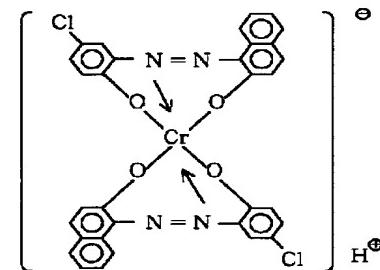
錯体 [I] - 1



【0123】

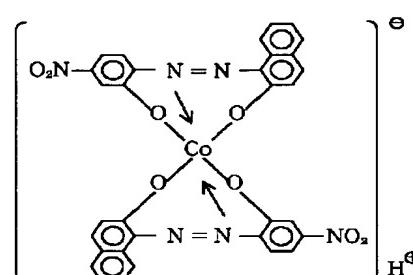
【化5】

錯体 [I] - 2



【0124】

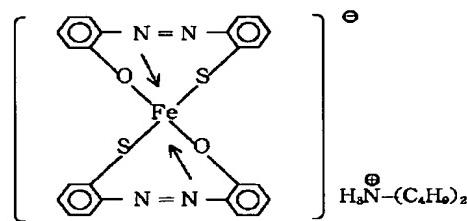
【化6】



【0125】

【化7】

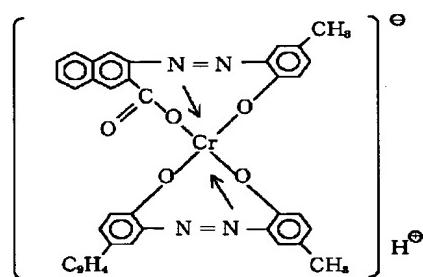
錯体 [I] - 4



【0126】

【化8】

錯体 [I] - 5



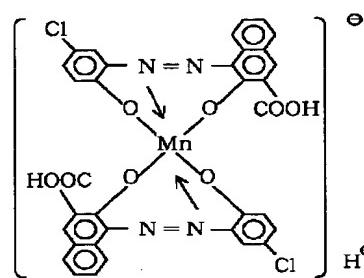
【0127】

【化9】

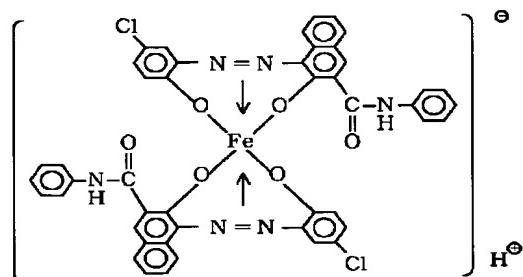
【0128】

20 【化10】

錯体 [I] - 6



錯体 [I] - 7

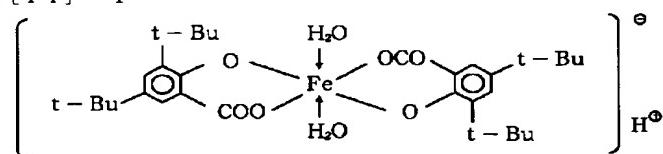


【0129】

【化11】

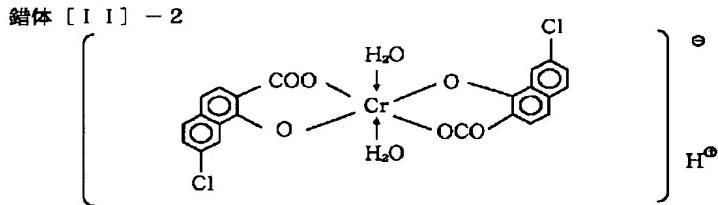
40

錯体 [I I] - 1



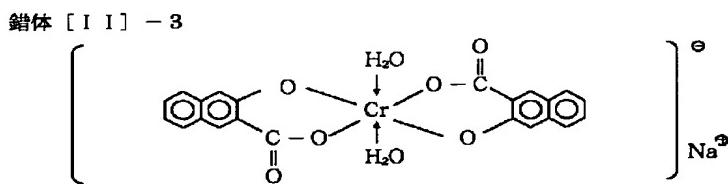
【0130】

【化12】



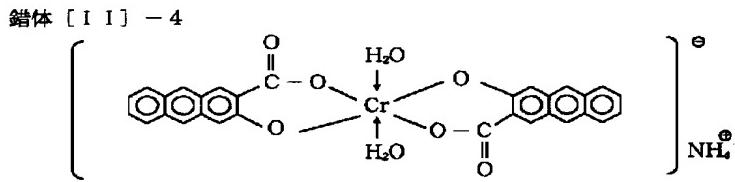
【0131】

【化13】



【0132】

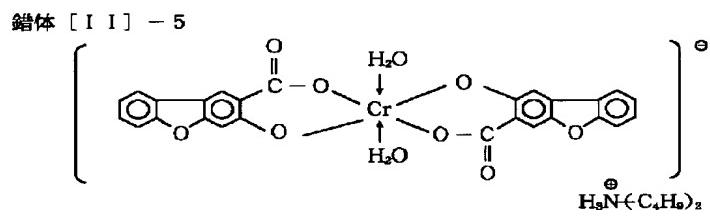
【化14】



【0133】

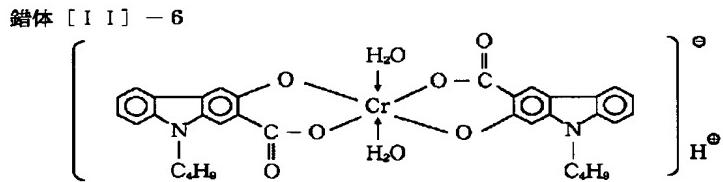
【化15】

25



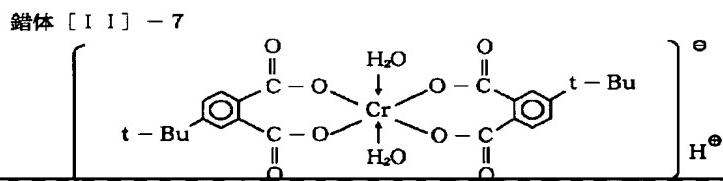
【0134】

【化16】



【0135】

【化17】

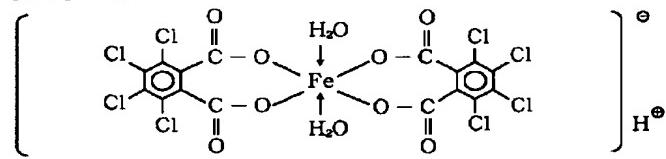


【0136】

【化18】

50

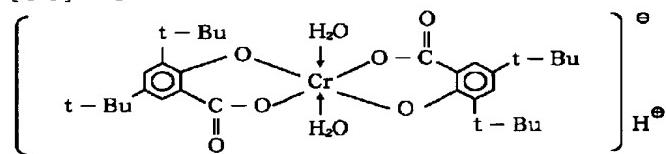
錯体 [I I] - 8



【0137】

【化19】

錯体 [I I] - 9

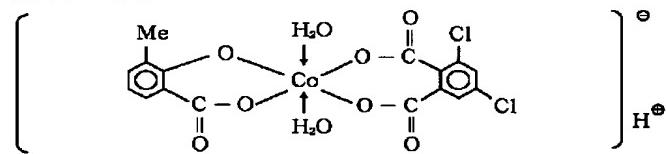


【0138】

15

【化20】

錯体 [I I] - 10



【0139】これらの金属錯体は、単独でも或いは2種以上組み合わせて用いることが可能である。

【0140】上記金属錯体を荷電制御剤として用いる場合、添加量は上述した様に良好な摩擦帶電性を保持しつつ、上記荷電制御剤による現像スリーブ表面の汚染による現像力の低下及び環境安定性の低下といった弊害を最小限に抑えるために結着樹脂100重量部に対して、0.1～5重量部の添加量が好ましい。

【0141】本発明のトナーにおいては、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上の為、無機微粉体を添加することが好ましい。

【0142】本発明に用いられる無機微粉体としては、例えばシリカ微粉体、酸化チタン、アルミナ等が挙げられる。この中でもBET法で測定した窒素吸着による比表面積が30m<sup>2</sup>/g以上（特に50～400m<sup>2</sup>/g）の範囲内のものが良好な結果を与える。トナー100重量部に対して無機微粉体0.01～8重量部、好ましくは0.1～5重量部使用するのが良い。

【0143】また、本発明に用いられる無機微粉末は、必要に応じ、疎水化、帯電性コントロール、などの目的でシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物等の処理剤で、或いは種々の処理剤で併用して処理されていることも好ましい。

【0144】他の添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリ弗化ビニリデンの如き滑剤、中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい。或いは酸化セリウ

ム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。或いは例え

25 ば酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。ケーキング防止剤、或いは例えカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等の導電性付与剤、又逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いること

30 もできる。

【0145】更に本発明のトナーは、二成分系現像剤として用いる場合にはキャリア粉と混合して用いられる。この場合には、トナーとキャリア粉との混合比はトナー濃度として0.1～50重量%、好ましくは0.5～1

35 0重量%、更に好ましくは3～5重量%が望ましい。

【0146】本発明に使用しうるキャリアとしては、公知のものが全て使用可能であり、例え鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉の如き磁性を有する粉体、ガラスピーズ等及びこれらの表面をフッ素系樹脂、ビニル系樹脂或40 いはシリコン系樹脂等で処理したものなどが挙げられる。

【0147】更に本発明のトナーは更に磁性材料を含有させ磁性トナーとしても使用しうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割をかねている。本発明の磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マン

50 ガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのよ

うな金属の合金及びその混合物等が挙げられる。

【0148】これらの磁性体は嵩密度が0.35 g/cm<sup>3</sup>以上であり、平均粒径が0.1~2 μm、好ましくは0.1~0.5 μm程度のものが好ましく、トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約20~200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し40~150重量部が良い。なお、本発明において磁性体の嵩密度とは、JIS（日本工業規格）K-5101で測定される値をいう。

【0149】また、10Kエルステッド印加での磁気特性が抗磁力20~250エルステッド、飽和磁化50~200emu/g、残留磁化2~20emu/gのものが望ましい。

【0150】本発明のトナーに使用し得る着色剤としては、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。トナー着色剤は周知であって、例えば顔料としてカーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等がある。これらは定着画像の光学濃度を維持するのに必要充分な量が用いられ、樹脂100重量部に対し0.1~20重量部、好ましくは2~10重量部の添加量が良い。又同様の目的で、更に染料が用いられる。例えばアゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料等があり樹脂100重量部に対し、0.1~20重量部、好ましくは0.3~3重量部の添加量が良い。

【0151】本発明に係る静電荷像現像用トナーを作製するにはバインダー樹脂、金属化合物、着色剤としての顔料、又は染料、磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤等を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融、捏和及び練肉してバインダー樹脂中に金属化合物、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び分級を行って本発明に係るところのトナーを得ることが出来る。

【0152】更に必要に応じ所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により充分混合し、本発明に係る静電荷像現像用トナーを得ることができる。

【0153】本発明に係るトナー組成物の製造方法において、前述の如きトナー組成物中へのワックスの分散前後での該揮発成分の残留量が制御されていれば、前記溶融混練工程において一般的な混練方法を用いることが可能であるが、特にその中でも本発明に係るワックス成分の性能を損なわず、前記の様な他の添加剤との良好なる分散性を得るためにには、一軸或いは二軸のスクリューを有する押し出し装置を用いる。特にエクストルーダー方式が好ましい。この場合、エクストルーダーの混練軸の長さ(L)と直径(D)との比(L/D)を10~60

として溶融混練する。これは溶融混練時のトナー組成物中の前記ワックス成分と揮発成分による相乗的な可塑効果を引き出し、トナー混練物中の局部的に相分離した高溶融粘度部分との粘度差を迅速に解消することができるため、良好な分散状態を達成することができる。また同時に、溶融混練時に外的に混合力を高めても機械的剪断力によるバインダー樹脂の分子鎖の切断が防止される。更には、バインダー樹脂の高分子側成分の構成を特定することにより、各トナー構成成分間での漏れ性を損なうことなく再凝集を防止することができるので分散状態も格段に向上する。L/Dを10未満として混練した場合、該バインダー樹脂の溶融粘度が十分に低下しないため、前記ワックス成分と揮発成分による可塑効果が享受されず、分散状態が改善されないばかりか、製造後のトナー組成物中の残留揮発成分量の制御が困難となり、前述の如きワックス成分の分散不良に起因する問題を生じる。また、L/Dが60を超える場合、該バインダー樹脂の溶融粘度が必要以上に低下するため、該ワックス成分の周辺のみが急激に可塑化され、他の添加剤の分散不良や該バインダー樹脂の相分離等を生じてしまうことがある。これらの傾向は、磁性材料のようなバインダー樹脂との比重差が大きい添加剤を含有する例えば磁性トナーを製造する場合、より顕著となり、L/Dは15~55に限定される。

【0154】また、溶融混練時には、前記ワックス成分の示すDSC曲線での最大吸熱ピーク温度より20℃低い温度以上、70℃高い温度以下で溶融混練する。

【0155】ワックスの融点より20℃低い温度以上で溶融混練することにより、結着樹脂中に細かく分散されているワックス成分が先に熱溶融し、溶融混練時の結着樹脂の溶融粘度を効率的に下げトナー構成成分の分散に必要な力以上の剪断力が結着樹脂にかかることが抑制されるため、結着樹脂の分子鎖、特に高分子鎖の切断を防止できるからである。ワックスの融点より20℃低い温度未満で混練した場合にはワックスが熱溶融する前に結着樹脂に剪断力が強く働き高分子鎖の切断が生じてしまうことがある。

【0156】また、ワックスの融点より70℃高い温度以上で溶融混練した場合、ワックス成分の溶融粘度が極端に下がり、同時に結着樹脂の溶融粘度も必要以上に低下し、ワックス成分の再凝集、他材料（荷電制御剤、着色剤、磁性材料等）の分散不良を生じてしまうことがある。

【0157】すなわちワックスの融点より20℃低い温度以上、好ましくはワックスの融点以上でかつワックスの融点より60℃高い温度以下、好ましくはワックスの融点より50℃高い温度以下で溶融混練することが、分散及び分子鎖切断防止のために良い。

【0158】また、溶融混練時にエクストルーダー等のペントロをエアー吸引することで残留モノマー、残留溶

剤の少ないトナーを得ることができる。尚、予め結着樹脂中にワックス成分を溶液ブレンドすることで該結着樹脂中の脱溶剤が容易になり有効である。

【0159】上記のように、溶融混練時のトナー製造条件を特定することで、トナー組成物中の構成成分の分散状態を高め、尚且つ、該バインダー樹脂の分子量変化を必要最小限に留めることができるとなる。その結果、トナー化した後でも上述した個々のトナー構成材料の特質を損うことなく、トナーの諸特性を高度に達成することができる。

【0160】次に本発明に係る画像形成方法の一例について、図1の概略構成図を基に説明する。

【0161】10は回転ドラム型の静電潜像担持体（以下、感光体と記す）であり、該感光体1はアルミニウムの如き導電性基層10bと、その外面に形成した光導電層10aとを基本構成層とするものであり、図面上時計方向に所定の周速度（プロセススピード）で回転される。

【0162】11は接触帶電手段としての帶電ローラーであり、中心の芯金11bとその外周を形成した導電性弾性層とを基本構成とするものである。帶電ローラー11は、感光体10面に押圧力をもって圧接され、感光体10の回転に伴い従動回転する。V<sub>1</sub>は帶電ローラー11に電圧を印加するための帶電バイアス電源であり、帶電ローラー11にバイアスが印加されることで感光体10の表面が所定の極性・電位に帶電される。次いで画像露光14によって静電潜像が形成され、トナーを保有する現像手段16によりトナー画像として順次可視化されていく。

【0163】19は接触転写手段としての転写ローラーであり、中心の芯金19bとその外周を形成した導電性弾性層19aとを基本構成とするものである。転写ローラー19は、感光体10面に少なくとも転写時に記録材Pを介して押圧力をもって圧接され、感光体10の周速度と等速度或は周速度に差をつけて回転させる。記録材Pは感光体10と転写ローラー19との間に搬送されると同時に、転写ローラー19にトナーのトリボ電荷と逆極性のバイアスを転写バイアス電源V<sub>2</sub>から印加することによって感光体10上のトナー画像が記録材Pの表面側に転写される。

【0164】次いで記録材Pは、ハロゲンヒータを内蔵させた加熱ローラーH<sub>a</sub>とこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラーH<sub>b</sub>とを基本構成とする定着器Hへ搬送され、H<sub>a</sub>とH<sub>b</sub>間を通過することによってトナー像が定着される。トナー画像転写後の感光体10面では転写残りトナーの如き付着汚染物質を、感光体10にカウンター方向に圧接した弾性クリーニングブレードを具備したクリーニング装置13で洗浄面化され、更に除電露光装置30により除電されて、繰り返して作像される。さらに、フィルムを介してヒーターにより定着

する方法を用いてよい。

【0165】この様な接触帶電手段或は接触転写手段を有する画像形成装置では、コロナ帶電或はコロナ転写と比べて、比較的低電圧のバイアスで感光体の均一な帶電と十分な転写が可能となるため、放電器自体の小型化やオゾンの如きコロナ放電生成物の抑制の点で優れている。

【0166】この他の接触帶電手段としては、帶電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帶電手段は、高電圧が不必要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある反面、一般的には部材が直接感光体に接触するがゆえにトナー融着という弊害が生じやすいが、本発明のトナーを用いればそのような問題点が生じないため好ましい。本発明は、適用される接触帶電手段がどんな方法で、どんな作用効果を有するかといったことを限定するものではなく、部材を直接感光体に接触させて帶電させる方法であればすべて本発明に適用可能である。

【0167】帶電ローラーを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラーの当接圧が5～500g/cmで、直流電圧に交流電圧を重畠したものを用いた時には、交流電圧=0.5～5kVpp、交流周波数=50～5kHz、直流電圧=±0.2～±1.5kVであり、直流電圧を用いた時には、直流電圧=±0.2～±5kVである。

【0168】帶電ローラー及び帶電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVDC（ポリ塩化ビニリデン）などが適用可能である。

【0169】本発明に適用可能な転写用回転体の材質としては、帶電ローラーと同様のものを用いることができ、好ましい転写のプロセス条件としては、ローラーの当接圧が5～500g/cmで、直流電圧が±0.2～±10kVである。

【0170】

【実施例】以下、具体的実施例によって本発明を説明するが、本発明はなんらこれらに限定されるものではない。

【0171】本発明に用いられるワックス成分の内容をDSCの測定結果、及びGPCの測定結果と共に表1にまとめる。

【0172】すなわち、C<sub>50</sub>の高級アルコールを75wt%含有するポリエチレンワックスA（本発明）、C<sub>30</sub>の高級アルコールを62wt%含有するポリプロピレンワックスB（本発明）、C<sub>50</sub>の高級脂肪族酸を67wt%含有するポリエチレンワックスC（本発明）、アーケ法より合成された炭化水素を分別することにより得られたワックスD、チーグラー触媒により低圧重合した炭化水素を分別することにより得られたワックスE、C<sub>22</sub>の

# 静電荷像現像用トナー、該トナーの製造方法、画像形成方法及び、該トナー用樹脂組成物...

特開平8-44110

高級アルコールを主成分とするワックスa(比較例)、  
ポリエチレンの熱分解より得られたワックスb(比較  
例)、及び、ポリプロピレンの熱分解より得られたワッ  
クスc(比較例)である。

【0173】

【表1】

## ワックス成分の内容、及び、DSC/GPCの測定結果

ワックス成分	DSCデータ			GPCデータ			内 容
	昇温時 対応吸熱 ビーグ温度 (°C)	降温時 最大発熱 ビーグ温度 (°C)	温度差	Mw	Mn	Mw/Mn	
A	99	96	3	870	440	1.98	構造式が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{48}\text{CH}_2\text{OH}$ で 代表される高級アルコールを 75wt%含有するワックス
B	78	74	4	520	240	2.17	構造式が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{48}\text{CH}_2\text{OH}$ で 代表される高級アルコールを 82wt%含有するワックス
C	106	97	9	910	340	2.68	構造式が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{48}\text{COOH}$ で 代表される高級脂肪酸を 67wt%含有するワックス
D	115	111	4	1300	990	1.31	アーベ法より合成された 炭化水素より分別された ワックス
E	127	120	7	2050	1350	1.51	チーグラー触媒により 低圧重合した炭化水素より 分別されたワックス
a	68	64	4	400	180	2.22	構造式が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{48}\text{CH}_2\text{OH}$ で 代表される高級アルコール系 ワックス
b	125	113	12	3200	750	4.27	ポリエチレンの熱分解より 得られたワックス
c	140	100	40	7100	170	4.18	ポリプロピレンの熱分解より 得られたワックス

## 【0174】[樹脂組成物の製造例1]

### 低分子量重合体(L-1)の合成

ガラス製オートクレーブ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、密封し、200°Cまで昇温させた。

【0175】同温度で加圧還流状態を保ちながらスチレン87重量部、アクリル酸-n-ブチル13重量部、及び、ジ-tert-ブチルパーオキサイド2重量部の混合液を2.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、重合を完了させ、低分子量重合体(L-1)溶液を得た。

【0176】この重合体溶液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-1)を分析したところ、Mw=8,500、Mn=4,300、PMw=7,000、Tg=60°Cであった。

### 【0177】高分子量重合体(H-1)の合成

4つ口フラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン68重量部、アクリル酸-n-ブチル27重量部、マレイン酸モノブチル5重量部、ジビニルベンゼン0.005重量部、及び、2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシクロヘキシル)プロパン(10時間半減期温度; 92°C)0.1重量部の混合液を加え、攪拌し、懸濁液とした。

【0178】フラスコ内を充分に窒素で置換した後、85°Cまで昇温して、重合を開始した。同温度に24時間

保持した後、ベンゾイルパーオキサイド(10時間半減期温度; 72°C)0.1重量部を追加添加した。更に、12時間保持して重合を完了した。

【0179】反応終了後の懸濁液に、得られた高分子量重合体(H-1)の酸価(AV=8.0)の2倍当量のNaOH水溶液を投入し、2時間攪拌を行った。

【0180】該高分子量重合体(H-1)を濾別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=180万、Mn=11万、PMw=120万、Tg=60°Cであった。

### 【0181】バインダーの製造例

4つ口のフラスコ内に、キシレン100重量部、上記高分子量重合体(H-1)25重量部、前記ワックス成分A(代表される構造式が  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{48}\text{CH}_2\text{OH}$  で表される高級アルコール系ワックス)7重量部とを投入し、昇温して還流下で攪拌し、予備溶解を行う。この状態で12時間保持した後、高分子量重合体(H-1)とワックス成分Aとの均一な予備溶解液(Y-1)を得た。この予備溶解液中の固体分のTgは55°Cであった。

【0182】上記予備溶解液(Y-1)と該低分子量重合体(L-1)の均一溶液260重量部を還流下で混合した後、溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎してトナー用樹脂組成物(I)を得た。該樹脂組成物(I)の分子量を測定したところ、7,000と110

万にピークを有し、 $M_w/M_n$ は4.7、 $T_g$ は5.6℃であった。

【0183】また、該樹脂組成物(I)の揮発成分量は、0.11重量%、残留キシレン量は890ppm、未反応スチレン量は80ppmであった。

【0184】更に、この樹脂組成物の薄片をビデオマイクロスコープ(イルソン社製)で観察したところ、再凝集もなく非常に良好な分散が確認された。

【0185】[樹脂組成物の製造例2]

バインダーの製造例

4つロフラスコ内に、キシレン100重量部、上記高分子量重合体(H-1)25重量部を投入し、昇温して還流下で12時間攪拌し、高分子量重合体(H-1)の均一な溶解液を得た。

【0186】上記溶解液を上記該低分子量重合体(L-1)の均一溶液260重量部と還流下で混合した後、溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎してトナー用樹脂組成物(II)を得た。

【0187】該樹脂組成物(II)の分子量を測定したところ、7,000と100万にピークを有し、 $M_w/M_n$ は4.8、 $T_g$ は6.0℃であった。

【0188】また、該樹脂組成物(II)の揮発成分量は、0.22重量%、残留キシレン量は1,600ppm、未反応スチレン量は250ppmであった。

【0189】[樹脂組成物の製造例3]

低分子量重合体(L-2)の合成

ガラス製オートクレーブ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、密封し、200℃まで昇温させた。

【0190】同温度で加圧還流状態を保ちながらスチレン70重量部とジテルト-ブチルパーオキサイド2重量部の混合液を2.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、重合を完了させ、低分子量重合体(L-2)溶液を得た。

【0191】この重合体溶液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-2)を分析したところ、 $M_w=3,500$ 、 $M_n=2,500$ 、 $P_w=3,000$ 、 $T_g=6.0$ ℃であった。

【0192】高分子量重合体(H-2)の合成

4つロフラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、ジビニルベンゼン0.001重量部、及び、1,1-ビス(ジテルト-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(10時間半減期温度；90℃)0.1重量部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。

【0193】フラスコ内を充分に窒素で置換した後、8

5℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に24時間保持した後、ベンゾイルパーオキサイド(10時間半減

期温度；7.2℃)0.1重量部を追加添加した。更に、12時間保持して重合を完了した。

【0194】該高分子量重合体(H-2)を濾別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、 $M_w=160$ 万、 $M_n=15$ 万、 $P_w=80$ 万、 $T_g=6.0$ ℃であった。

【0195】バインダーの製造

前述の樹脂組成物の製造例2と同様に高分子量重合体(H-2)の溶解液を調製し、該低分子量重合体(L-2)溶液290重量部と還流下で混合した後、溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎してトナー用樹脂組成物(III)を得た。

【0196】該樹脂組成物(III)の分子量を測定したところ、3,100と80万にピークを有し、 $M_w/M_n$ は4.8、 $T_g$ は5.8℃であった。

【0197】また、該樹脂組成物(III)の揮発成分量は、0.26重量%、残留キシレン量は1,800ppm、未反応スチレン量は390ppmであった。

【0198】[樹脂組成物の製造例4]

バインダーの製造

4つロフラスコ内にキシレン300重量部を投入し、攪拌しながら容器内を十分に窒素で置換した後、還流温度まで昇温させた。

【0199】同温度で還流状態を保ちながらスチレン44重量部、アクリル酸-n-ブチル6重量部、及び、1,1-ビス(ジテルト-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン2重量部の混合液を4時間かけて滴下した後、1時間重合させた。その後、新たにスチレン20重量部、アクリル酸-n-ブチル5重量部、更に、テルト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート3重量部を添加し、追加重合を行った後、溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎してトナー用樹脂組成物(IV)を得た。

【0200】トナー用樹脂組成物(IV)を分析したところ、25,000にピークを有し、15万にショルダーを形成し、 $M_w/M_n$ は1.6、 $T_g$ は6.0℃であった。

【0201】また、該樹脂組成物(IV)の揮発量成分は、0.37重量%、残留キシレン量は2,600ppm、未反応スチレン量は800ppmであった。

【0202】[樹脂組成物の製造例5]

バインダーの製造

4つロフラスコ内に脱気水300重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、前記低分子量重合体(L-2)50重量部、スチレン75重量部、アクリル酸-n-ブチル24重量部、ジビニルベンゼン1重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド4重量部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。

【0203】フラスコ内を充分に窒素で置換した後、85℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に20時間保持し、パール状の樹脂組成物(V)を得た。

【0204】該樹脂組成物(V)の分子量を測定したところ、3,000にピークを有し、11万にショルダーを形成し、Mw/Mnは22、Tgは63℃であった。

【0205】また、該樹脂組成物(V)の揮発成分量が0.5重量%であった為、水蒸気蒸留と減圧乾燥を繰り返し、揮発成分量が0.04重量%、未反応スチレン170ppm、ベンゾアルデヒド量は20ppmにした。

#### 【0206】[樹脂組成物の比較製造例1]

##### 低分子量重合体(L-3)の合成

スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ジテルト-ブチルパーオキサイド2重量部とした以外は前述の製造例3：低分子量重合体(L-2)の合成と同様にして、低分子量重合体(L-3)を得た。

【0207】この重合体液の一部を取り出し、減圧下で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-3)を分析したところ、Mw=35,000、Mn=20,000、PMw=30,000、Tg=58℃であった。

##### 【0208】高分子量重合体(H-3)の合成

4つロフラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド0.1重量部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。

【0209】フラスコ内を充分に窒素で置換した後、80℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に36時間保持して重合を完了した。

【0210】該高分子量重合体(H-3)を濾別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=96万、Mn=45万、PMw=60万、Tg=60℃であった。

##### 【0211】バインダーの製造

4つロフラスコ内に、キシレン100重量部、上記低分子量重合体(L-1)75重量部、高分子量重合体(H-3)25重量部を投入し、昇温して還流下で12時間攪拌、混合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎して比較用樹脂組成物(i)を得た。

【0212】該比較用樹脂組成物(i)の分子量を測定したところ、30,500と50万にピークを有し、Mw/Mnは29、Tgは59℃であった。

【0213】また、該比較用樹脂組成物(i)の揮発量成分は、0.44重量%、残留キシレン量は3,300ppm、未反応スチレン量は670ppmであった。

##### 【0214】[樹脂組成物の比較製造例2]

##### 低分子量重合体(L-4)の合成

スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ジテルト-ブチルパーオキサイド2重量部とした以外は前述の製造例3：低分子量重合体(L-2)の合成と同様にして、低分子量重合体(L-3)を得た。

【0215】この重合体溶液の一部を取り出し、減圧下

で乾燥させ、得られた低分子量重合体(L-4)を分析したところ、Mw=20,000、Mn=8,000、PMw=10,000、Tg=58℃であった。

##### 【0216】高分子量重合体(H-4)の合成

05 4つロフラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド0.1重量部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。

10 【0217】フラスコ内を充分に窒素で置換した後、80℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に24時間保持して重合を完了した。

【0218】該高分子量重合体(H-4)を濾別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=70万、Mn=30万、PMw=40万、Tg=60℃であった。

##### 【0219】バインダー製造

4つロフラスコ内に、キシレン100重量部、上記低分子量重合体(L-1)75重量部、高分子量重合体(H-3)25重量部を投入し、昇温して還流下12時間攪拌、混合した後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎して比較用樹脂組成物(ii)を得た。

【0220】該比較用樹脂組成物(ii)の分子量を測定したところ、30,500と30万にピークを有し、Mw/Mnは29、Tgは55℃であった。

25 【0221】また、該比較用樹脂組成物(ii)の揮発量成分は、0.31重量%、残留キシレン量は2,100ppm、未反応スチレン量は600ppmであった。

##### 【0222】[樹脂組成物の比較製造例3]

##### 高分子量重合体(H-5)の合成

30 4つロフラスコ内に脱気水180重量部とポリビニルアルコールの2重量%水溶液20重量部を投入した後、スチレン77重量部、アクリル酸-n-ブチル23重量部、及び、ベンゾイルパーオキサイド0.1重量部の混合液を加え、攪拌し懸濁液とした。

35 【0223】フラスコ内を充分に窒素で置換した後、70℃まで昇温して、重合を開始した。同温度に4時間保持した後、再度昇温して80℃で36時間保持して重合を完了した。

40 【0224】該高分子量重合体(H-5)を濾別し、水洗、乾燥した後、分析したところ、Mw=120万、Mn=5万、PMw=105万、Tg=60℃であった。

##### 【0225】バインダーの製造

4つロフラスコ内に、トルエン900重量部、上記高分子量重合体(H-5)150重量部、及び、前記ワックス成分a(代表される構造式が $\text{CH}_3(\text{CH}_2)^{18}\text{CH}_2\text{OH}$ で表される高級アルコール系ワックス)90重量部を投入し、攪拌しながらフラスコ内を充分に窒素で置換した後、昇温して還流させる。

45 【0226】この還流下で、スチレン400重量部、アクリル酸-n-ブチル50重量部、及びアソビスイソブ

静電荷像現像用トナー、該トナーの製造方法、画  
像形成方法及び、該トナー用樹脂組成物...

特開平8-44110

チロニトリル3重量部を溶解した混合物を2.5時間かけて滴下しながら溶液重合を行った。

【0227】更に4時間重合を行った後、有機溶剤を留去し、得られた樹脂を冷延、固化後粉碎して比較用樹脂組成物(iii)を得た。

【0228】該比較用樹脂組成物(iii)の分子量を測定したところ、19900と101万にピークを有

樹脂組成物の製造例1で得られた樹脂組成物(I)

100重量部

ワックス成分(A)

7重量部

磁性体微粉体

100重量部

負荷電性制御剤(アゾ染料系鉄錯体:前記錯体[I]-7)

2重量部

【0231】上記材料を均一に予備混合した後、110°Cに加熱された二軸エクストルーダーで溶融混練した。この時の該エクストルーダーのL/Dは35であった。この混練物を冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、更にジエットミルで微粉碎して、得られた粉碎物を風力分級し、重量平均径6.5μmの分級粉(1)を得た。

【0232】[トナーの製造例2~8、並びに、比較製造例1~4]前記樹脂組成物の製造例で得られた樹脂組成物(I)~(V)、及び、比較製造例で得られた比較用樹脂組成物(i)~(iii)の各々100重量部に表1に記載のワックス成分を各々7重量部、磁性体微

し、Mw/Mnは29、Tgは53°Cであった。

【0229】また、該比較用樹脂組成物(iii)の揮発量成分は、0.53重量%、残留キシレン3,400ppm、未反応スチレン量は1,300ppmであった。

【0230】[トナーの製造例1]

粉体を100重量部、負荷電性制御剤(アゾ染料系鉄錯体:前記錯体[I]-7)を2重量部を均一に混合した後、これを二軸エクストルーダーで溶融混練した。この混練物を冷却後、前記トナーの製造例1と同様にして、重量平均径6.5μmの分級粉(2)~(8)、及び、比較分級粉(9)~(12)を得た。

【0233】表2に上記トナー用分級粉の処方内容と製造条件をまとめる。

20 【0234】

[表2]

分級品 No.	処 方			溶 融 混 錬 条 件		
	樹 脂 組 成 物	ワ ク ス 成 分	設 定 温 度	L/D	そ の 他	
トナーの 製造例2	(2)	(II)	(A)	110°C	35	ペントロよりエアー 吸引による脱気処理
" 3	(3)	(II)	(B)	130°C	"	
" 4	(4)	(II)	(C)	150°C	"	
" 5	(5)	(III)	(A)	130°C	"	
" 6	(6)	(III)	(D)	"	"	
" 7	(7)	(IV)	(E)	110°C	50	ペントロよりエアー 吸引による脱気処理
" 8	(8)	(V)	(D)	130°C	20	
比較製造例1	(9)	(I)	(a)	130°C	35	
" 2	(10)	(ii)	(b)	"	"	
" 3	(11)	(ii)	(c)	"	"	
" 4	(12)	(iii)	(a)	110°C	"	ペントロよりエアー 吸引による脱気処理

【0235】これらの分級粉各々100重量部に対して1.2重量部の疎水性オイル処理シリカ微粉体(BET比表面積:200m²/g)を乾式混合し、トナー(1)~(8)、並びに、比較用トナー(9)~(12)を得た。

【0236】[トナーの製造例9、並びに、比較製造例

45 5]以上の樹脂組成物の製造例で得られた樹脂組成物(I)、及び、比較製造例で得られた比較用樹脂組成物(iii)の各々100重量部にカーボンブラック(BET比表面積:130m²/g)5重量部、負荷電性制御剤(アゾ染料系鉄錯体:前記錯体[I]-1)を3重量部を用いてL/Dを40とした一軸エクストルーダ

一で溶融混練した以外は、上記トナー製造例と同様の方法で重量平均径 $6.2\text{ }\mu\text{m}$ の分級粉と比較用分級粉を得た。

【0237】これらの分級粉各々100重量部に対して1.5重量部の疎水性酸化チタン微粉体(BET比表面積： $150\text{ m}^2/\text{g}$ )を乾式混合し、トナー(13)、並びに、比較用トナー(14)を得た。

【0238】上記製造例、及び、比較製造例で得られたトナーの揮発成分、分子量成分、及び、THF不溶分の測定結果を表3にまとめる。

## 【0239】

05 【表3】

揮発成分、分子量分布、及び、THF不溶分の測定結果一覧

トナーNo (=分級品No.)	揮発成分		分子量分布			THF不溶分 (重量%)	
	揮発成分 (重量%)	主要残留成分 <sup>①</sup> (重量%)	P <sub>1</sub> Mw <sup>②</sup>	P <sub>2</sub> Mw <sup>③</sup>	分子量1,000以下の面積%		
(1)	0.013	Xy(85)、St(20)	7,000	85万	7.6	14.5	1.2
(2)	0.018	Xy(130)、St(30)	"	70万	"	11.7	0.7
(3)	0.042	Xy(290)、St(60)	"	75万	"	13.2	0.9
(4)	0.079	Xy(570)、St(110)	"	80万	"	14.1	1.3
(5)	0.061	Xy(440)、St(80)	3,000	50万	14.2	3.5	1.5
(6)	0.077	Xy(550)、St(100)	"	40万	14.0	3.0	1.2
(7)	0.095	Xy(770)、St(140)	25,000	13万 (但し、ソルダー)	4.0	0.6	2.1
(8)	0.013	St(30)、Bz(10)	3,000	180万	10.5	22.0	3.9
(9)	0.120	Xy(810)、St(250)	30,000	25万	3.0	1.9	0
(10)	0.091	Xy(690)、St(120)	10,000	21万	8.0	0.3	0
(11)	0.046	Xy(330)、St(70)	"	16万	9.0	0	0
(12)	0.094	Xy(750)、St(140)	20,000	45万	17.4	6.0	1.5
(13)	0.025	Xy(180)、St(40)	7,000	97万	7.6	15.7	1.4
(14)	0.115	Xy(770)、St(240)	20,000	90万	17.7	10.4	1.6

\* 1) 表中、Xyはキシレン、Stはステレン、Bzはベンズアルデヒド、又、カッコ内の数字は存在量(ppm)を表す。

\* 2) P<sub>1</sub>Mw：低分子領域でのピーク分子量

\* 3) P<sub>2</sub>Mw：高分子領域でのピーク分子量

【0240】次に本実施例に用いた画像形成装置について説明する。本実施例中では、市販のレーザービームプリンターLB-P-PX(キヤノン製)を下記の条件に設定して用いた。

【0241】画像形成装置の好ましい一具体例を図2～4を参照しながら説明する。

【0242】本実施例では感光体上のネガ(負極性)潜像をネガ(負極性)トナーを用いて現像する反転現像の装置を例にして説明する。

【0243】図2は本発明に適用するレーザービームプリンターの断面の概略的説明図である。

【0244】OPC感光体ドラム10(直径24mm)は、矢印の方向に回転し、帯電ロール11により暗部電位(Vd)が-600Vになる様に均一に帯電される。次に露光装置14により、画像部に露光が行われ、明部電位(V1)が-150Vの静電潜像が形成される。感光体ドラム10と現像剤担持体16(磁石17内包)上の現像剤層を非接触に間隙(300μm)を設定し、交流バイアス(f=1800Hz, Vpp=1200V)、及び、直流バイアス(Vdc=-400V)とをバイアス印加手段Vにより現像剤担持体16に印加しながら画像部をネガトナーで現像してトナー像を感光体ド

ラム上に形成した。得られた該トナー像を転写ロール19によって転写材上にトナーを転写し、感光体表面上に残ったトナーをクリーナー13によりクリーニングする。一方、感光体ドラム10から分離された転写材Pは加熱定着装置Hにより転写材P上のトナー画像を定着する為に加熱定着処理される。以上の工程を繰り返して画像形成を行っている。この時、加熱定着装置Hの、加熱体21の検温素子21dの表面温度は130℃、加熱体21-加圧ローラー23間の総圧は6kg、加圧ローラーとフィルムのニップは3mmとし、定着フィルム22には、転写材との接触面にPTEFに導電性物質を分散させた低抵抗の離型層を有する厚さ50μmの耐熱性ポリイミドフィルムを使用した。

【0245】尚、非磁性トナーを用いる場合には、現像剤収納容器15内の現像剤担持体16の背面にスポンジ製の現像剤塗布ローラーを取り付けて画像形成を行う。

【0246】以上の設定条件で、常温常湿(25℃、60%RH)、及び、高温高湿(30℃、80%RH)環境下、4枚(A4サイズ)/分のプリントアウト速度で、本発明に係るトナー、及び、比較用トナーを補給しながら連続10,000枚にわたりプリントアウト試験を行い、得られた画像を下記項目について評価した。ま

た、同時に、用いた画像形成装置とトナーとのマッチングも評価した。

【0247】 [プリントアウト画像評価]

(1) 画像濃度

通常の複写機用普通紙 ( $75 \text{ g/m}^2$ ) に 3000 枚プリントアウト終了時の画像濃度維持により評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」(マクベス社製)を用いて、原稿濃度が 0.00 の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

【0248】 ◎(優) : 1.40 以上, ○  
(良) : 1.35 以上、1.40 未満

△(可) : 1.00 以上、1.35 未満, ×(不可) : 1.00 未満

【0249】 (2) ドット再現性

図 5 に示す模様をプリントアウトし、そのドット再現性を評価した。

【0250】 ◎: 非常に良好 (欠損 2 個以下 / 100 個)

○: 良好 (欠損 3 ~ 5 個 / 100 個)

△: 実用可 (欠損 6 ~ 10 個 / 100 個)

×: 実用不可 (欠損 11 個以上 / 100 個)

【0251】 (3) 画像カブリ

「リフレクトメータ」(東京電色社製)により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度 (%) を算出し、画像カブリを評価した。

【0252】 ◎: 非常に良好 (1.5 % 未満)

○: 良好 (1.5 % 以上、2.5 % 未満)

△: 実用可 (2.5 % 以上、4.0 % 未満)

×: 実用不可 (4 % 以上)

【0253】 (4) 定着性

定着性は、 $50 \text{ g/cm}^2$  の荷重をかけ、柔軟な薄紙により定着画像を摺擦し、摺擦前後の画像濃度の低下率 (%) で評価した。

【0254】 ◎(優) : 5 % 以下, ○  
(良) : 5 % 以下、10 % 未満

△(可) : 10 % 以上、20 % 未満, ×(不可) : 20 % 以上

【0255】 (5) 耐オフセット性

耐オフセット性は、画像面積率約 5 % のサンプル画像をプリントアウトし、3000 枚後の画像上の汚れの程度により評価した。

【0256】 ◎: 非常に良好 (未発生), ○: 良好  
(ほとんど発生せず)

△: 実用可, ×: 実用不可

【0257】 [保存安定性評価] トナーを  $45^\circ\text{C}$  に設定した乾燥器に 1 週間放置した後、この放置トナーを常温常湿環境下で同様にプリントアウト試験を行い、得られた画像の画像濃度、及び、画像品質から評価した。

【0258】 [画像形成装置マッチング評価]

(1) 現像スリーブとのマッチング

プリントアウト試験終了後、現像スリーブ表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

【0259】 ◎: 非常に良好 (未発生)

○: 良好 (ほとんど発生せず)

△: 実用可 (固着があるが、画像への影響が少ない),

×: 実用不可 (固着が多く、画像ムラを生じる)

【0260】 (2) 感光ドラムとのマッチング

感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

【0261】 ◎: 非常に良好 (未発生)

○: 良好 (わずかに傷の発生が見られるが、画像への影響はない)

△: 実用可 (固着や傷があるが、画像への影響が少ない),

×: 実用不可 (固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる)

【0262】 (3) 定着装置とのマッチング

定着フィルム表面の様子を観察し、その耐久性を評価した。

【0263】 (1) 表面性

30 プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の傷や削れの発生の様子を目視で評価した。

【0264】 ◎: 非常に良好 (未発生), ○: 良好  
(ほとんど発生せず)

△: 実用可, ×: 実用不可

【0265】 (2) 残留トナーの固着状況

プリントアウト試験終了後の定着フィルム表面の残留トナーの固着状況を目視で評価した。

【0266】 ◎: 非常に良好 (未発生), ○: 良好  
(ほとんど発生せず)

40 △: 実用可, ×: 実用不可

【0267】 以上の評価結果を表 4, 5 にまとめた。

【表 4】

プリントアウト画像評価結果

トナーNo.	常温常湿			高温高湿			保存安定性			定着性	耐候性
	画像 濃度	ドット 再現性	カブリ	画像 濃度	ドット 再現性	カブリ	画像 濃度	ドット 再現性	カブリ		
実施例1 (1)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
" 2 (2)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
" 3 (3)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○
" 4 (4)	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	△	○	◎
" 5 (5)	◎	◎	◎	○	○	◎	○	○	○	◎	○
" 6 (6)	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	◎	△
" 7 (7)	○	○	○	△	○	△	○	△	△	△	△
" 8 (8)	○	○	○	○	△	○	○	△	○	△	○
比較例1 (9)	○	△	△	△	×	△	△	△	×	△	△
" 2 (10)	△	×	△	△	×	△	×	×	×	△	×
" 3 (11)	△	×	△	×	×	×	×	×	×	△	×
" 4 (12)	○	○	△	△	×	△	×	×	×	○	×
実施例9 (13)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例5 (14)	○	△	○	△	×	×	○	△	×	○	×

【0269】

【表5】

画像形成装置マッチング評価結果

	現像スリーブ 表面性	感光ドラム 表面性	定着フィルム	
			表面性	固着状況
実施例1	◎	◎	◎	◎
2	◎	◎	◎	◎
3	◎	◎	◎	◎
4	◎	◎	◎	◎
5	◎	○	◎	◎
6	△	○	○	○
7	△	△	△	△
8	○	△	○	○
比較例1	△	×	△	×
2	×	×	×	×
3	×	×	×	×
4	×	×	×	×
実施例9	◎	◎	◎	◎
比較例5	△	×	×	×

【0270】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、50一組成物を構成する各成分が有する物性を特定すること

静電荷像現像用トナー、該トナーの製造方法、画  
像形成方法及び、該トナー用樹脂組成物...

特開平8-44110

により、極めて広い定着可能温度領域を有し、且つ、ド  
ット再現性に優れ、カブリのない安定した良好なトナー

画像を長期にわたって形成し得ることが出来た。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> G 03 G 15/08 15/20	識別記号 5 0 7 L 101	府内整理番号 F I	技術表示箇所 G 03 G 9/08 3 6 5 3 8 1
---	------------------------	---------------	---

(72) 発明者 富山 晃一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

15